Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 2. 15. Januar.

Apparate.

C. Loring Jackson u. J. E. Zanetti, *Ein Extraktionsapparat für kleine Mengen Material.* Der in Fig. 1 abgebildete *Extraktionsapp.* besteht aus einem mit einem Rückflußkühler verbundenen 250 ccm-Kolben (oder größer) u. einem weiten, beiderseits offenen Glasrohr, in dem das Material zwischen zwei Bäuschen Filtrierpapier gehalten wird. Besser ist es, das Rohr unten enger auszuziehen, so daß es eine perforierte Porzellanplatte zu halten vermag, die mit einer einzelnen Lage Filtrierpapier bedeckt wird. Das mit dem Material beschickte Rohr wird etwas geneigt gestellt und muß groß genug sein, um vom Boden des Kolbens bis nahezu zum oberen Ende des Halses zu reichen. Zwischen Rohr u. Kolbenhals muß genügend Raum sein, um den Dämpfen des Lösungsmittels freien Durchgang zu gestatten. Das zu extrahierende Gut muß sich oberhalb der Fl. im Kolben befinden, und zur Aufnahme der Fl. aus dem Kühler muß ein 1—3 cm langer Raum frei bleiben. Die Anordnung muß so getroffen sein, daß die Fl. das Rohr schnell durchfließt, aber der Raum über dem Filter nahezu mit Fl. gefüllt bleibt, was leicht geschehen kann. Sobald das Lösungsmittel in der richtigen Weise kocht, wirkt der App. automatisch.

Fig. 1.

Vergleichende Versuche mit einem SOXHLETschen Extraktionsapparat haben ergeben, daß die Extraktion bei dem beschriebenen App. schneller, zuweilen doppelt so schnell verläuft. Vor einem SOXHLETschen bietet er die weiteren Vorteile, daß eine geringere Menge Lösungsmittel angewendet werden kann, daß er aus den in jedem Lab. vorhandenen Materialien leicht hergestellt werden kann, und daß er weniger zerbrechlich ist. Er eignet sich auch für die Extraktion mit hoch sd. Lösungsmitteln, bei denen ein SOXHLETscher App. nur schwer verwendet werden kann. (Amer. Chem. Journ. **38**. 461—64. Okt. [10/4.] 1907. Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Wendler, *Revolverwage.* Beschreibung einer gleicharmigen Wage, die gestattet, das Abwägen der zu den volumetrischen Verff. zur Best. des Fettgehaltes in Molkereiprodd. gebrauchten Mengen davon unbeschadet der Genauigkeit abzukürzen, indem bei gleichzeitigem Austarieren der benötigten Gefäße 6 Proben unmittelbar nacheinander abgewogen werden können. (Milch-Ztg. **36**. 557. 23/11. 1907. Leipzig. Lab. von Dr. N. GERBERS Co. m. b. H.) RÜHLE.

Josef Schmidt, *Ein neuer Destillierapparat für Stickstoffbestimmungen mit Luftkühlung.* Vf. beschreibt eine neue Ausführungsform des App. zur Best. des

Stickstoffs nach KJELDAHL für sechs Siedekolben zu je 1 l, bei welchem zum Zwecke des gleichzeitigen Heraushebens der Eintauchrohre aus den Vorlagen der ganze (mit Schirmen aus Asbestzement, sog. „Eternit"-Schiefer, zum Schutz gegen Luftzug umgebene) Brennertisch mit den Siedekolben emporgekurbelt werden kann. Die Überlaufrohre (75 cm lang von Knie zu Knie) ruhen auf Haltern, welche mittels sog. „Nüsse" die Enden der Eintauchrohre in eine Ebene einzustellen gestatten. Der App. erspart Zeit, erfordert geringere Geschicklichkeit als die früheren und wird von W. J. ROHRBECK Nachf., Wien I, Kärnthnerstraße Nr. 59, ausgeführt. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2027—28. 22/11. [4/9.] 1907. Wien. Hochschule f. Bodenkultur.) GROSCHUFF.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hans Molisch, *Über Brownsche Molekularbewegung.* Bei fein zerriebener Tusche oder besser dem Milchsaft von Euphorbia splendens kann man die Molekularbewegung schon mit bloßem Auge erkennen, wenn man das Präparat auf einen Objektträger bringt, das Sonnenlicht schief einfallen läßt und im durchfallenden Lichte beobachtet. Auch bei Gasen läßt sich bei geeigneter Beleuchtung die Molekularbewegung mit einem schwach vergrößernden Mikroskop wahrnehmen. (Einzelheiten s. im Original.) Die Vermutung SMOLUCHOWSKIS (Ann. der Physik [4] **21**. 756; C. **1907**. I. 203), daß auch in Gasen eine BROWNsche Molekularbewegung vorhanden ist, wird durch die Verss. EHRENHAFTS u. des Vfs. bestätigt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 582—84. 30/10. [17/9.*] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Thiel u. **H. Roemer**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren.* Es werden die nach dem Massenwirkungsgesetz für die Gleichgewichte bei der Verteilung einer einwertigen Base zwischen beliebigen Mengen beliebiger einbasischer SS. gültigen Gleichungen abgeleitet. Die Ableitung geschieht ohne die üblichen Einschränkungen (schwache SS. in Ggw. ihrer Neutralsalze ungespalten, die Neutralsalze völlig gespalten), sondern nur unter der Voraussetzung der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes, u. für den speziellen Fall, daß die Dissoziationskonstanten der beiden entstehenden Neutralsalze praktisch gleich und die beiden SS. in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Sind die Konzentrationen, sowie die Konstanten der SS. und der Base gegeben, so lassen sich nach den abgeleiteten Gleichungen, (die aber zu kompliziert sind, um hier wiedergegeben zu werden), die Leitfähigkeiten der Gemische berechnen.

Als Beispiel wird eine Lsg. von je 1 Millimol *Monochloressigsäure* u. *Essigsäure* in 80 ccm W. gelöst, mit 0,1-n. *Natronlauge* titriert und immer nach Zusatz von je 1 ccm die Leitfähigkeit gemessen. Die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Leitfähigkeiten ist vorzüglich. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 114—26. 29/10. [Ende Juli] 1907. Münster. Chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

A. Bogojawlensky u. **N. Winogradow**, *Über das Verhalten von Schmelz- und Klärungskurven der flüssigen Krystalle und ihrer Mischungen.* Es werden die vollständigen Schmelzkurven (krystallinisch-fest : krystallinisch-fl.) u. Klärungskurven (krystallinisch-fl. : amorph-fl.) für folgende Systeme aufgenommen: I. *p-Azoxyphenetol + p-Azophenetol.* Diese Substanzen sind isomorph, die Schmelzkurve und die Klärungskurve sind gerade Linien, deren Schnittpunkt einem Gemisch von etwa 80% p-Azoxyphenetol entspricht. Für reines *p-Azoxyphenetol* liegt der Klärungspunkt 167,5° wesentlich höher als der E. 136,9°; daher lassen sich die fl. Krystalle hier leicht beobachten. Für reines *p-Azophenetol* hingegen liegt der Klärungspunkt

155,0° unter dem E. 159,5°; die krystallinisch-fl. Modifikation ist hier eine „latente", die sich nur durch Unterkühlung in zugeschmolzenen Glasröhrchen beobachten läßt (cf. LEHMANN, Ann. der Physik [4] **21**. 189; C. **1906**. I. 1726).

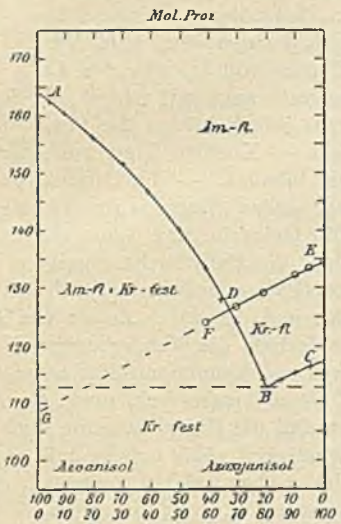


Fig. 2.

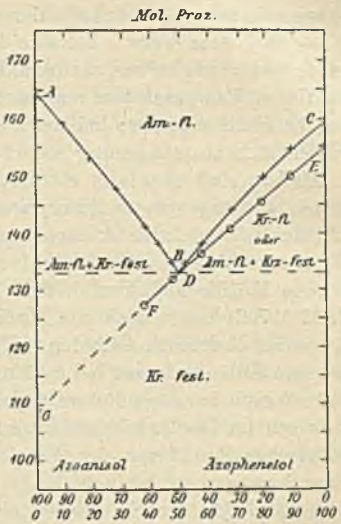


Fig. 3.

II. *p-Azoxyanisol* + *p-Azoanisol* (Fig. 2). Die FF. der Mischungen dieser Substanzen liegen auf der Kurve *ABC* mit dem eutektischen Punkt *B*. Die Klärungskurve *EG* läßt sich etwa bis *F* realisieren. *BCDE* ist das Gebiet der stabilen, *BDG* der labilen fl. Krystalle. Der Klärungspunkt des reinen *Azoxyanisols* liegt bei *E* 134,8°, also über dem F. *C* 117,4°. Für *Azoanisol* aber mit dem F. 164,6° läßt sich der Klärungspunkt *G* nicht realisieren, sondern nur durch Extrapolation zu 108° bestimmen; die krystallinisch-fl. Modifikation dieser Verb. würde sich also nur durch sehr starke Unterkühlung herstellen lassen.

p-Azophenetol + *p-Azoanisol*. Die Klärungskurve *EG* liegt völlig unterhalb der Schmelzkurve *ABC*, also ganz im Unterkühlungsgebiet (Fig. 3). Der Punkt *D* liegt der Schmelzkurve am nächsten, und bei dem entsprechenden Gemisch zeigt sich auch am leichtesten das Auftreten der fl. Krystalle, die sonst latent bleiben. — Durch den Nachweis der Existenz der fl. Krystalle im labilen Zustand unterhalb des F. der betreffenden Verb., u. wenn man annimmt, daß diese Erscheinung häufig ist, erklären sich viele der neueren Verss. von VORLÄNDER und GAHREN und von LEHMANN. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 433—40. 24/9. [Juni] 1907. Dorpat. Chem. Univ.-Lab.) BRILL.

The Svedberg, *Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen*. Vf. faßt seine bisherigen Arbeiten (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3617; **39**. 1705; C. **1905**. II. 1775; **1906**. II. 82; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 161. 229 u. 257; C. **1907**. I. 1088. 1089; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Nr. 29. 30. 34 u. 40; **3**. Nr. 3; C. **1907**. II. 1202. 1203. 1213; Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 853 u. 909; C. **1907**. I. 148 u. 399; Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 451; C. **1907**. II. 372; sowie nachfolgendes Ref.) über die Herst. kolloider Lsgg., deren Stabilität und die in ihnen auftretenden Eigenbewegungen (BROWNsche Bewegung) eingehend zusammen. Aus-

führliche geschichtliche Übersichten und Literaturverzeichnisse sind beigefügt. Folgendes ist nachzutragen.

Mit *Natrium* und *Kalium* wurden auch kolloide Lsgg. in *Pentan* hergestellt. Die Farbe der Lsgg. stimmt mit den in Ä. fast völlig überein (Natriumkolloid rötlich purpurfarben, Kaliumkolloid bei —70° blau, bei höheren Temperaturen grünlich). — Bei dem Vers., kolloide Lsgg. in fl. N_2 herzustellen, stieß Vf. auf bedeutende Schwierigkeiten, infolge Hineindestillierens von O_2 aus der Luft. Bei diesen tiefen Temperaturen reagieren die *Alkalimetalle* auch mit reinem, fl. *Sauerstoff* nicht ohne weiteres; bei der Zerstäubung tritt jedoch infolge der bedeutenden lokalen Temperatursteigerung sofort Oxydation ein. — Kolloide Lsgg. von *Natrium* in fl. *Methan* sind ebenfalls rötlich, von *Kalium* bläulich. — Im Original photographisch wiedergegebene *Absorptionsspektra des kolloiden Natriums* (in Ä.) zeigten, daß tatsächlich selektive Absorption, besonders in Gelbgrün und Grün, stattfindet.

Von verschiedenen Seiten ist versucht worden, die BROWNsche Bewegung auf elektrische Kräfte zurückzuführen. Nach BURTON (Philos. Magazine [6] **12**. 472; C. **1906**. II. 1706) lassen sich die Hydrosole des Au und Ag durch Zusatz von Aluminiumsulfat elektrisch umladen. Vf. bestimmte deshalb die Wanderungsgeschwindigkeit von Silberhydrosol bei bestimmten Zusätzen von Aluminiumsulfat unter dem Einfluß eines bekannten Potentialgefälles direkt ultramikroskopisch, sowie die Amplitudewerte im isoelektrischen Punkt, und findet, daß die Eigenbewegung auch im isoelektrischen Punkt von der Wanderungsgeschwindigkeit völlig unbeeinflußt bleibt. Die Eigenbewegungen können daher nicht von elektrischen Kräften verursacht sein. Die *lineare Größe der Silberhydrosolteilchen* berechnete Vf. nach der Methode von ZSIGMONDY (Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905) zu 30—80 $\mu\mu$.

Zum Schluß zeigt Vf., daß die von ihm gefundenen Amplitudewerte mit der molekularkinetischen Auffassung (cf. EINSTEIN, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 41; C. **1907**. I. 1090; ferner M. VON SMOLUCHOWSKI, Ann. der Physik [4] **21**. 756) in Übereinstimmung sind. (Nova acta reglae societatis scientientiarum upsaliensis [4] **2**. Nr. 1. Sep. 1—160. 5/12. [19/9.*] 1907. Upsala. Chem. Inst.) GROSCHUFF.

The Svedberg, *Zur Kenntnis der Stabilität kolloider Lösungen. II.* (Forts. von Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 161; C. **1907**. I. 1088; ferner siehe vorsteh. Ref.). Weitere Unterss. über das Verhalten schwach ionisierender Fll. bestätigten dem Vf. die Ansicht, daß die Koagulationserscheinungen auch noch von anderen Faktoren als von den in der Theorie von BILLITZER (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 225; C. **1907**. I. 1088) berücksichtigten (Ionen, Gravitationskräfte) wesentlich abhängig sind. Zu besonders deutlichem Ausdruck gelangen diese Faktoren, wenn man die Wrkg. der Ionen möglichst gering macht, d. h. wenn 1. das Medium ein möglichst geringes Ionisationsvermögen besitzt, und 2. die kolloide Substanz einen möglichst kleinen Lösungsdruck besitzt (beide sollen überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglichst wenig reaktionsfähig sein). Wenn diese Bedingungen erfüllt sind (z. B. *kolloide*, durch elektrische Zerstäubung bei niedriger Temperatur hergestellte *Lösungen von Platin in Äthyläther;* in sehr reinem Ä. sogar bei —80° instabil), bestehen folgende Gesetzmäßigkeiten:

Es existieren hinsichtlich der Temperatur wohldefinierte „kritische Punkte" (scharfe Koagulationspunkte). Ein kleiner Zusatz eines (nicht kolloiden) Fremdstoffes verschiebt den kritischen Punkt immer nach oben. Die „kritischen Kurven" (Kurven der Beziehung zwischen Temperatur der Koagulation u. Zusatzkonzentration) haben einen zur negativen Temperaturachse asymptotischen Verlauf, d. h. eine kolloide Lsg. von fraglichem Typus ist in dem reinen Lösungsmittel nicht existenzfähig.

Bestst. an anderen Metallen (*Gold*, *Silber*, *Kupfer*, *Eisen*, *Zink*, *Magnesium*, *Calcium*) und in anderen Lösungsmitteln (*Äthylalkohol*) zeigten, daß diese Gesetz-

mäßigkeiten im allgemeinen nicht mehr zu erkennen sind, wenn den Bedingungen 1. und 2. nicht genügt wird. Das Gesetz der kleinen Zusätze gilt nur bei den Edelmetallen. Mit zunehmendem Lösungsdruck des Metalles verliert der kritische Punkt an Schärfe bis zum vollständigen Verschwinden bei den positiven Metallen. Mit dem Ansteigen des Ionisationsvermögens des Lösungsmittels verschwinden die kritischen Punkte, und die bekannten charakteristischen Wrkgg. der Ionen kleiner Zusätze kommen wieder zum Vorschein.

Bei der Temperaturkoagulation der Eiweißlsgg. (siehe nachstehendes Ref. von OSTWALD) finden sich deutliche Analogien zu den hier beobachteten Erscheinungen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 142—49. Novbr. [Okt.] 1907. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Wolfgang Ostwald, *Über den Einfluß von Elektrolyten auf die Temperaturkoagulation von Eiweißlösungen.* Vf. zeigt eingehend unter Benutzung der Zahlen von BONAMARTINI (Gaz. chim. ital. **37**. II. 290; C. **1907**. II. 1641), sowie von PAULI (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 53; C. **1907**. II. 876), daß die Abhängigkeit der Koagulationstemperatur verschieden konz. Eiweißlsgg. von der Konzentration einiger zugesetzter Salze [$NaCl$, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, KCl, KNO_3] sich mit großer Genauigkeit durch die Gleichung: $^1/t = Kc^m$ darstellen läßt (t Koagulationstemperatur, c Salzkonzentration, K und m Konstanten) bei Änderung der Koagulationstemperatur bis 16° und einer Salzkonzentration von 1—20%. m schwankt zwischen 0,08 und 0,21. Die Gültigkeit der Exponentialformel ist unabhängig vom Ausgangspunkt der Temperaturskala.

Die außerordentliche Ähnlichkeit der gefundenen mathematischen Beziehung mit der allgemeinen Adsorptionsgleichung läßt einen Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der Temperaturkoagulation von Eiweißlsgg. in Ggw. von Elektrolyten u. den Adsorptionserscheinungen in Lsgg. vermuten. Vf. diskutiert weiterhin die von FREUNDLICH (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 321; C. **1907**. II. 201) versuchte theoretische Verknüpfung der Koagulationserscheinungen mit dem Begriff der Ionenadsorption. Infolge mangelnder Unterss. gelingt einstweilen eine klare und einfache Verknüpfung beider Gruppen von Vorgängen noch nicht. Bezüglich der Einzelheiten muß deshalb auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **2**. 108—13. Okt. 138—42. Nov. 1907.) GROSCHUFF.

A. Lottermoser, *Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelbildungsvorganges. I.* Vf. verwahrt sich dagegen, daß DUCLAUX in seiner Zusammenfassung der neueren *Kolloidarbeiten* (Journ. de Chim. physique **5**. 29; C. **1907**. I. 1300) die Arbeiten der deutschen und englischen Forscher nicht erwähnt. Schon vor DUCLAUX haben JORDIS u. später LOTTERMOSER auf den Zusammenhang von Gelbildung und Ionenrkk. hingewiesen und hydrosolbildende u. gelbildende Ionen unterschieden. Die Behauptung DUCLAUX', daß durch Vermehrung der hydrosolbildenden Ionen („partie active" DUCLAUX) das Hydrosol immer beständiger wird und immer größere Elektrolytmengen zur Fällung bedarf, mag für die von ihm untersuchten Substanzen u. Konzentrationen richtig sein, gilt aber nicht allgemein. Vf. hat früher beobachtet u. durch neue Verss., die demnächst ausführlich publiziert werden sollen, bestätigt, daß für *Silbersalzhydrosole* mit zunehmender Konzentration des hydrosolbildenden Ions (z. B. OH' oder J_3') zunehmende Stabilisierung des Hydrosols erfolgt, aber nur bis zu einem Maximum; bei weiterer Konzentrationssteigerung nimmt die Hydrosolbildung ab. Wahrscheinlich setzt sich die Wrkg. eines Elektrolyten aus den entgegengesetzt gerichteten Wrkgg. seiner Ionen zusammen.

Die Peptisierung der anorganischen Gele besteht nur in der Wiederzuführung,

die Anätzung von Gelen in der Erzeugung des für die Hydrosolbildung nötigen Ions. Für die Peptisierungserscheinungen gilt folgende allgemeine Regel: Wenn die Stoffe sich schon in äußerst fein verteiltem Zustande befinden, so kann man sie durch Zusatz eines ihrer Ionen in höherer Konzentration, als es der betreffende Stoff in W. zu liefern vermag, in das Hydrosol verwandeln. Allerdings ist auch noch die Adsorptionsfähigkeit des Gels zu berücksichtigen.

DUCLAUX filtriert Hydrosole durch halbdurchlässige Kollodiummembranen und mißt den osmotischen Druck der zurückbleibenden gegen die filtrierte Fl. Vf. ist aber der Ansicht, daß dieser osmotische Druck durchaus nicht dem kolloidalen Stoff zuzuschreiben ist, (eine Trennung von Micellen u. intermicellarer Fl. ist nach dieser Methode nicht möglich), vielmehr erklären sich die beobachteten osmotischen Drucke dadurch, daß infolge der Einw. des Kollodiums die filtrierte Fl. elektrolytärmer wird.

Um festzustellen, ob dem Kolloid ohne begleitenden Elektrolyten eine Leitfähigkeit zukommt, hat Vf. die Leitfähigkeit von Silberhalogenidhydrosol verglichen mit der einer Elektrolytlsg. gleicher Konzentration ohne Kolloid. Aus den übereinstimmenden Verss. scheint hervorzugehen, daß das Kolloid selbst keinen Anteil an der Leitfähigkeit des Hydrosols hat. Um ferner zu konstatieren, ob sich die Leitfähigkeit der Fl. ändert, wenn das Hydrosol ohne Hinzutritt eines Elektrolyten koaguliert, hat Vf. vor und nach dem Ausfrieren des Hydrosols dessen Leitfähigkeit gemessen. Meist ergab sich zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit nach dem Ausfrieren, deren Größe aber mit fortschreitender Dialyse immer mehr abnimmt, schließlich (besonders rasch bei *Ferrioxydhydrosol*) in eine bedeutende Zunahme der Leitfähigkeit übergeht. Offenbar erfolgen auch durch bloße Koagulierung eines Hydrosols (ohne Elektrolytzusatz) wesentliche Änderungen der Dissoziationsverhältnisse. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 451—63. 24/9. [29/8.] 1907. Dresden. Techn. Hochschule.) BRILL.

Oliver Charles Minty Davis, *Die Adsorption von Jod durch Kohle.* Über die Ursache der Adsorption stehen sich die Theorien von TRAVERS (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 9; C. **1906**. II. 655) und FREUNDLICH (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 385; C. **1907**. I. 441) gegenüber. Nach TRAVERS besteht die Adsorption in der B. einer festen Lsg. im Innern des festen Stoffes, nach FREUNDLICH dagegen in einer Kondensation an der Oberfläche. Die vorliegende Unters. zeigt, daß für die Adsorption des *Jods* durch *Kohle* beide Ursachen maßgebend sind. Zu den Verss. wurde Kohle verschiedener Herkunft und Beschaffenheit mit Lsgg. von Jod in *Toluol*, *Alkohol*, *Äthylacetat*, *Benzol* und *Chloroform* geschüttelt. In Übereineinstimmung mit FREUNDLICH ergab sich, daß schon nach kurzer Versuchsdauer von beiden Seiten ein Gleichgewicht erreicht wird, das nur durch Oberflächenadsorption erklärt werden kann. Wurden die Versuche jedoch Wochen und Monate hindurch fortgesetzt, so verschob sich dieses Gleichgewicht zugunsten fortschreitender Adsorption, weil offenbar eine langsame Diffusion des Jods in den festen Stoff hinein eintritt. Für das anfänglich erreichte Gleichgewicht wurde die bekannte Exponentialformel bestätigt, doch üben die verschiedenen Kohlesorten (Zucker-, Tier- und Cocosnußkohle) einen spezifisch verschieden Einfluß aus, der nicht durch ihre Oberflächengröße allein, wie FREUNDLICH es annimmt, erklärt werden kann. In Gegensatz zu ihrem Verhalten gegen Gase besitzt die Cocosnußkohle das geringste Adsorptionsvermögen. Ist x/m die pro Gramm Kohle adsorbierte Menge Jod, so gilt für jede Kohle die Gleichung $x/m = \beta c^{1/p}$, wenn c die Konzentration des Jods in der Lsg. ist. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluß der Kohlensorte und des Lösungsmittels auf den Wert von p. Mit Cocosnußkohle war die Adsorption für die Ausrechnung zu klein.

Lösungsmittel:	Tierkohle:	Zuckerkohle:
Alkohol	3,09	2,40
Toluol	3,26	2,48
Äthylacetat	3,26	2,87
Benzol	3,22	2,49
Chloroform	2,98	5,13

(Journ. Chem. Soc. London **91**. 1666—83. Oktober 1907. University College. Bristol.) SACKUR.

James W. Mc Bain, *Adsorptionsformeln.* Zur Darst. der Adsorption werden im wesentlichen 2 Formeln benutzt, die Exponentialformel (vgl. vorsteh. Ref.) und eine Formel nach FREUNDLICH u. LOSEV (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 284; C. **1907**. II. 274) $\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{n}}$. x ist der adsorbierte Betrag, a die Gesamtmenge des zu adsorbierenden Stoffes, v das Volumen der Lsg., λ, α, n sind Konstanten. Der Vf. zeigt durch eine mathematische Betrachtung an der Hand der graphischen Darst., daß die beiden Formeln keineswegs gleichbedeutend sind, und daß die letztere weder zweckmäßig ist noch sich den experimentellen Beobachtungen gut anschließt. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1683—87. Oktober 1907. University College. Bristol.) SACKUR.

Ernst Cohen, F. D. Chattaway u. W. Tombrock, *Zur Thermodynamik der Normalelemente. Dritte Mitteilung* (cf. Ztschr. f. physik. Ch. **34**. 62 u. 612; C. **1900**. II. 307 u. 803). Es wird untersucht, ob die HELMHOLTZsche Gleichung $E_c = \frac{E_c}{n\varepsilon} + T\frac{dE}{dT}$ für das *Daniellelement* gilt. Da dieses Element in seiner gewöhnlichen Form wegen der Inkonstanz der Kupferelektrode für Präzisionsmessungen ungeeignet ist, ersetzen Vff. das Zn u. das Cu durch die entsprechenden Amalgame. In der Form: 10%ig. Zinkamalgam | gesättigte Lsg. von $ZnSO_4 \cdot 7\,aq$ | gesättigte Lsg. von $CuSO_4 \cdot 5\,aq$ | 12%iges Kupferamalgam, sind die Daniellketten bei gegebener Temperatur völlig konstant.

Die chemische Energie (des umkehrbaren Teils) dieser Kette berechnet sich aus den thermochem. Daten u. den Löslichkeiten von $ZnSO_4$ u. $CuSO_4$ zu E_c 55189 g-Calorien. Dabei ist berücksichtigt, daß die *Amalgamierungswärme* des Zn Null ist und die Amalgamierungswärme des Cu (von den Vff. aus der Änderung der EMK. der Kette Cu | verd. $CuSO_4$-Lsg. | Kupferamalgam zwischen 0° und 25° bestimmt) 825 g-Calorien beträgt.

Experimentell ergibt die direkte Messung der Kette für die EMK. bei 0,1° 1,0933 Volt, bei 15° 1,0860 Volt, bei 25° 1,0801 Volt. Um daraus E_c, die EMK. der Kette, sofern sie von den Vorgängen an den Elektroden herrührt, also des reversiblen Teils der Kette, zu bestimmen, ist die Kenntnis des Flüssigkeitspotentials π zwischen den gesättigten Lsgg. von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ und $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ nötig. π läßt sich nicht direkt bestimmen, aber es ist gleich der EMK. einer Konzentrationskette: Zn | gesättigte $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$-Lsg. | $ZnSO_4$-Lsg. von der Konzentration x | Zn, (worin x die Konzentration einer $ZnSO_4$-Lsg. ist, die der einer bei $t°$ an $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ gesättigten Lsg. äquivalent ist), und diese EMK. läßt sich mit Hilfe des von COHEN und TOMBROCK (Ztschr. f. Elektroch. **13**. 612; C. **1907**. II. 1296) angegebenen Kunstgriffs ermitteln. Aus den elektrischen Messungen ergibt sich dann mittels der HELMHOLTZschen Gleichung die chemische Energie des Daniellelements in der abgeänderten Form E_c 56089 g-Calorien. Dieser Wert stimmt mit dem thermochemisch berechneten sehr gut überein: die HELMHOLTZsche Gleichung ist also auch hier streng gültig.

Die erhaltenen Werte für die EMK. des Daniellelements werden noch folgendermaßen kontrolliert: Subtrahiert man von dieser EMK. diejenige einer Kette vom Schema: Hg + Hg_2SO_4 | gesättigte $ZnSO_4$-Lsg. | gesättigte $CuSO_4$-Lsg. | Hg + Hg_2SO_4, so muß der Rest gleich sein dem Unterschied zwischen der EMK. eines Clarkelementes (Zn | $ZnSO_4$-Lsg. | Hg + Hg_2SO_4) u. der eines *Kupfersulfatnormalelementes* nach Mc Intosh (Cu | gesättigte $CuSO_4 \cdot 5$ aq.-Lsg. | Hg + Hg_2SO_4). Diese Überprüfung ergibt vorzügliche Übereinstimmung. Allerdings ist das von Mc Intosh (Journ. of Physical Chem. **2**. 185; C. **98**. II. 162) vorgeschlagene Normalelement nur dann annähernd konstant, wenn die Kupferanoden vorher in einer angesäuerten $CuSO_4$-Lsg. mit hoher Stromdichte verkupfert werden. Die EMK. ist bei 15° 0,3534 Volt. Für die thermodynamischen Berechnungen war es nötig, die *Löslichkeit von Kupfersulfat* zu bestimmen. Es sind l. bei 0° 14,15, bei 15° 19,25, bei 25° 22,29 g $CuSO_4$ in 100 g W. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 706—27. 8/10. [Juni] 1907. Utrecht. Van't Hoff-Lab.) Brill.

Fritz Weigert, *Über chemische Lichtwirkungen. II. Photochemisch sensibilisierte Gasreaktionen und eine Theorie der katalytischen Lichtwirkung.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **24**. 55; C. **1907**. II. 1737.) In der ersten Abhandlung ist bewiesen worden, daß das Licht auf die B. und Zers. des Phosgens in gleicher Weise katalytisch wirkt, und daß das Gleichgewicht durch Bestrahlung nicht verschoben wird. Da aber eine photochemische Wirkung immer mit einer Absorption von Licht verbunden sein muß, und von den Gasen, CO, Cl_2 und $COCl_2$, wie besondere Verss. zeigten, nur das Chlor ein Absorptionsvermögen für sichtbares Licht besitzt, so muß man eine katalytische Wirkung des bestrahlten Chlors auch für die Kohlenoxychloridzersetzung annehmen. Der Vf. stellt daher die Hypothese auf, daß sich durch die Bestrahlung im gasförmigen Chlor „Reaktionskerne" bilden, die wie ein heterogener Katalysator die Zers. des $COCl_2$ beschleunigen. Die Reaktionsgeschwindigkeit selbst kann dann im Sinne der Theorie von Nernst (Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 52; C. **1904**. I. 853) als die Geschwindigkeit der Diffusion zum Katalysator hier aufgefaßt werden. Hierfür spricht auch der geringe Temperaturunterschied aller photochemischen Reaktionen.

Über die Natur dieser Reaktionskerne, die mit den Gasionen Ähnlichkeit haben mögen, kann noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden; doch gelang es, ihr Vorhandensein in mit sichtbarem Licht bestrahltem Chlor durch folgende Tatsachen wahrscheinlich zu machen. Erstens nämlich gibt bestrahltes Chlor ebenso wie ionisiertes das Dampfstrahlphänomen, welches mit der Lenardschen Versuchsanordnung nachgewiesen wurde (Ann. der Physik [4] **1**. 491). Zweitens vermag bestrahltes Chlor eine Anzahl von Gasreaktionen zu beschleunigen, die sonst infolge einer mangelnden Lichtabsorption photochemisch unempfindlich sind. Chlor wirkt also auf solche Systeme wie ein Sensibilisator für sichtbares Licht. Diese Rkk. sind: Vereinigung von *Wasserstoff* u. *Sauerstoff* zu W., von *Schwefeldioxyd* u. *Sauerstoff* zu Schwefeltrioxyd, die Zers. von *Ozon*, die B. von *Ammoniak* aus den Elementen und der Deaconsche Chlorprozeß. Alle diese Rkk. werden bei Anwesenheit von Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur durch sichtbares Licht zu einem merklichen Betrage eingeleitet. Die Anordnungen der einzelnen Verss. und die analytischen Methoden zum Nachweis der entstandenen Stoffe können im Referat nicht kurz wiedergegeben werden. Es ist wahrscheinlich, daß auch in Fll. und festen Systemen die photochemische Beschleunigung auf die B. solcher heterogener Reaktionskerne zurückzuführen ist, besonders da die Sensibilisierung im allgemeinen auch nach Aussetzen der Bestrahlung eine gewisse Zeit anhält. Die Beständigkeit der Reaktionskerne scheint in Beziehung zur inneren Reibung des Mediums

zu stehen. Am größten ist sie in der Gelatineschicht der photographischen Platte, am kleinsten im Gasraume. (Ann. der Physik [4] **24**. 243—66. 12/11. [15/8.] 1907.) SACKUR.

Lüppo-Cramer, *Das latente photographische Bild als Kolloidverbindung.* (cf. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 227 u. 353; C. **1907**. I. 1098; II. 413.) Die von CAREY LEA (Photograph. Korrespondenz **1887**. 287. 344. 371) u. LUDWIG GÜNTHER (Abhandl. der Naturhist. Gesellschaft, Nürnberg **15**. 26. [1904]) gemachte Beobachtung, daß metallisches Silber sich mit Halogensilber ohne erhebliche Energiezufuhr verbinden kann, veranlaßte Vf., die Bedingungen für die Rk. zu untersuchen. Mischt man Lösungen von *kolloidem Silber* und *Chlorsilber-*, bezw. *Bromsilber*, so *tritt* ein Farbumschlag erst beim Ausflocken ein. HNO_3 löst aus dem Nd. das überschüssige Ag und läßt ein intensiv rotviolettes, gegen konz. HNO_3 widerstandsfähiges *Photohaloid* zurück; solange die Lsgg. noch nicht direkt ausgeflockt sind, löst HNO_3 noch das ganze Ag unter Zurücklassen von reinem AgBr, bezw. AgCl, in Analogie mit dem früheren Befunde des Vf. (Photograph. Korrespondens **1906**. 28) bei dem durch Belichtung auf Gelatineschichten erzeugten *Photobromid*, das erst nach Erreichung einer bestimmten Korngröße gegen Oxydationsmittel widerstandsfähig wird. Das *Photochlorid* entsteht leichter als das Bromid, da AgCl leichter freiwillig ausflockt; auch ist das Photochlorid schon bei erheblich geringerer Korngröße gegen Oxydationsmittel widerstandsfähig. Die Photohaloide bilden sich nur, solange das Ag noch grauschwarz (kolloid) ist, z. B. auch noch nach völligem Ausflocken der LEAschen Dextrinmischung mit H_2SO_4, dagegen nicht mehr, wenn es hellgrau (z. B. durch Kochen) geworden ist. Der Vorgang der B. der Photohaloide zeigt große Analogien mit den von ZSIGMONDY (Zur Kenntnis der Kolloide, Jena 1905) u. BILTZ (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1904**. 1; **1905**. 46; C. **1904**. I. 1039; **1905**. II. 524) studierten Färbevorgängen. Der „Farbstoff" Silber erscheint ganz wie ein „optischer Sensibilisator". Von LEA ist die Annahme gemacht worden, daß sich dabei ein in HNO_3 l. Subhaloid, Ag_2Cl oder Ag_2Br, bilde; nach Verss. von GÜNTHER, sowie des Vf. entsteht beim Bromieren oder Chlorieren von kolloidem Silber kein derartiges Subhaloid, sondern nur normales Silberhaloid, welches sich mit einem geringen Teil des überschüssigen Silbers zu Photohaloid anfärbt, während der Rest des Silbers (über 2 Mol.-%) hinaus) einfach als Ag beigemengt ist.

Vf. findet, daß unter (5%ig.) Nitritlsg. bis zur intensiven Färbung belichtete Platten mit kolloider AgBr-Gelatine durch 2%ig. Chromsäure, HNO_3 etc. momentan ausgebleicht werden, nach dem Kochen mit verd. H_2SO_4 aber gegen h. konz. HNO_3 völlig widerstandsfähig sind. Das belichtete AgBr verhält sich also ebenso wie das ohne Licht aus AgBr und Ag hergestellte Prod. vor und nach dem Ausflocken durch Elektrolyte.

Auch bei den übrigen Verss. von LEA ist, wie Vf. eingehend erörtert, die Annahme von Subhaloid statt Silber unnötig. Die *Anfärbung des Chlorsilbers mit anderen Metallchloriden*, besonders mit *Eisenchlorid* wird nicht durch diese Chloride veranlaßt, sondern durch das infolge Hydrolyse sich bildende Oxydhydrosol. Das Anfärben des AgCl mit Eisenchlorid oder *Eisenalaun* ist intensiver in verd. Lsg. und bei Verwendung von NaCl statt HCl zum Ausflocken. AgCl u. AgBr werden ferner durch *kolloides Gold* angefärbt (die rote Mischung der Hydrosole wird durch h. H_2SO_4 graublau gefällt). Diese Adsorptionsverb. ist in verd. h. Königswasser (3 Vol. konz. HCl + 1 Vol. konz. HNO_3 + 6 Vol. W.) unl. (die Farbe wird graugrün), während gefälltes kolloides Au sich bei 70—80° glatt darin löst. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 103—8. Okt. 135—38. Nov. 1907. Frankfurt a/M. Wissensch. Lab. der Trockenplattenfabrik Dr. C. SCHLEUSSNER.) GROSCHUFF.

Lüppo-Cramer, *Über einige Oxyde als Gerbungsmittel* (s. vorst. Ref.). Vf.

fand früher (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 353; C. 1907. II. 413), daß Gelatine l. Silbersalze ohne Gerbung absorbiert; da kolloides Silberoxyd typische Gerbwrkgg. ausübt (cf. Vf., EDERs Jahrbuch für Photographie 1903. 39), ist die hydrolytische Spaltung des Ag-Salzes offenbar nicht weitgehend genug. Ein gewisser Überschuß von l. Ag-Salz spielt bei der *Gerbung der Gelatine durch Silberoxydhydrosol* dieselbe Rolle, wie bei der früher geschilderten festen Vereinigung der Gelatine mit Oxydhydrosolen von Fe, Al, Cr etc.

Ein viel stärkeres Gerbungsmittel ist *Silbersuperoxyd* (aus Silbernitrat und Ammoniumpersulfat; die Reihenfolge der Einw. dieser beiden Stoffe ist gleichgültig). Die Silbersuperoxydverb. der *Gelatine* ist in siedendem W. unl. und wird durch Natronlauge, NH_3, Thiosulfat, H_2SO_4 (10%ige Lsgg.) nicht beeinflußt. Erst Erwärmen mit starken SS. zerstört sie. Metolsodaentwickler dunkelt die gelbe Färbung, reduziert aber das Superoxyd nur teilweise zu Ag und hebt die Gerbung nicht auf. Mit Ammoniumsulfat entsilberte photographische Negative verhalten sich ebenso; das im Negativ zurückbleibende Photobromid spielt bei der Gerbung keine Rolle, da man es durch 10%ig. KCN-Lsg. zerstören kann, ohne die Gerbung aufzuheben. — Silbersuperoxyd koaguliert selbst konz. Lsg. von *Gummi arabicum*.

Auch *Quecksilber-* u. *Kupferoxyd* gerben Gelatine bis zur Unlöslichkeit. HgO-Gelatine zeigt besonders große Härtung und färbt sich ebenso wie Ag_2O-Gelatine durch Erwärmen in W. intensiv weiß. CuO-Gelatine ist grün. Durch Auswaschen der überschüssigen Salze wird die Gerbung nicht aufgehoben, wohl aber durch Alkalien. — *Bleioxyd* färbt nicht. — *Eisenoxydul* koaguliert deutlich, wenn man z. B. zu 100 ccm 10%ig. Gelatinelsg. erst 10 ccm konz. Eisenvitriollsg., dann verd. NaOH langsam zufügt; bei Erwärmen und Schütteln tritt aber wieder homogene Verteilung ein.

Die bei der Koagulation von *Eiweiß* durch *Silbernitratlsg.* entstandene Adsorptionsverb. des Ag_2O mit Eiweiß wird durch *Thiosulfat* nicht zerstört (starke Braunfärbung durch Schwefelammoniumlsg.). Es bleibt daher in jedem *Albuminpapier* auch nach gründlichstem Fixieren und Waschen etwas Ag_2O zurück und kann das *Vergilben* mit verursachen. Durch photographische Entwickler büßt mit Thiosulfat behandeltes *Silberalbuminat* weder an Festigkeit ein, noch wird das Ag_2O reduziert; auch HNO_3 entfernt das Silber nicht. Noch nicht mit Thiosulfat behandeltes Silberalbuminat verhält sich ebenso wie Silbersuperoxydgelatine zu Metolsoda. — Die bei der Koagulation des Eiweiß durch *Kupfervitriol* entstehende Verb. ist weniger beständig wie Silberalbuminat; Kaliumoxalat, NH_3 heben die Unlöslichkeit der Albuminschicht wieder auf. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 171 bis 173. Dez. 1907. Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. der Trockenplattenfabrik Dr. C. SCHLEUSSNER.) GROSCHUFF.

E. Gehrcke u. O. Reichenheim, *Über die Fluoreszenzfarben des Glases unter der Wirkung von Kathodenstrahlen.* Gewöhnliches Thüringer Glas (Biegerohrglas) phosphoresciert unter der Wrkg. der Kathodenstrahlen hellgrün (Spektrum kontinuierlich), unter der Wrkg. von Kanal- oder Anodenstrahlen sendet eine dünne, gasförmige Oberflächenschicht das Licht der D-Linie aus. Bei hohen Vakuen und hohen Stromdichten senden vom Glimmlicht durchflossene Röhren ein intensiv rubinrotes bis blaues Fluorescenzlicht aus, dessen Farbe mit der Temperatur der Glaswand wechselt. Dies Licht ist schon öfter beobachtet worden. Nach den Unterss. der Vff. an Sauerstoffröhren ist die Ursache des roten u. blauen Leuchten in langsamen Kathodenstrahlen zu suchen. Es ist magnetisch stark ablenkbar im Sinne von negativen Teilchen. Die langsamen Kathodenstrahlen werden von der inneren Glasoberfläche absorbiert, wodurch jene Leuchterscheinungen hervorgerufen werden.

(Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 593—97. 15/11. [Oktober] 1907. Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanstalt.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Goldstein, *Über das Auftreten roten Phosphorescenzlichtes an Geißlerschen Röhren.* Die im vorst. Ref. besprochenen Erscheinungen lassen sich in Sauerstoffröhren auch ohne Hochspannungsbatterie mit einem kleineren Induktor erzeugen. In engen Röhren sind sie leichter zu erhalten als in weiten; bei gleicher D. der Gasfüllung ist das rote Licht um so heller, je enger die Röhre ist. Der Vf. beschreibt Versuchsanordnungen, bei denen die gewöhnliche grüne und die rote Phosphorescenz zusammen beobachtet werden können. Die magnetische Ablenkung beider Flecke ist die gleiche. Französisches Verbundglas und deutsches Bleiglas leuchten rot wie Thüringer Glas, Didymglas leuchtet nicht. Von Mineralien zeigen nur solche, die ganz oder im wesentlichen aus *Kieselsäure* bestehen, das rote Leuchten: ferner ist es an die Ggw. von *Sauerstoff* gebunden u. in seiner Intensität etwa der Sauerstoffkonzentration entsprechend. Ob bei Anlegung von sehr hohen Spannungen auch andere Gase das Leuchten erregen können, sei dahingestellt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 598—605. 15/11. [1/11.*] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Trenkle, *Luminescenzerscheinungen an einer Varietät der Zinkblende.* Zinkblende aus einem mexikanischen Kalkstein zeigt besonders schöne Luminescenzerscheinungen. Stets ist das ausgesandte Licht gelb mit einem Stich ins Orange. Schon bei geringem Reiben, Drücken, Stoßen tritt sehr lebhafte Triboluminescenz ein, die erst verschwindet, wenn das Pulver nicht mehr zu zerkleinern ist. Thermoluminescenz setzt ziemlich lebhaft ein, läßt aber schnell nach, so daß es sich vielleicht um durch Reißen infolge der Temperaturerhöhung hervorgebrachte Triboluminescenz handelt. Bestrahlung mit einer Bogenlampe weckt die Thermoluminescenz nicht wieder. Ganz intensive Photoluminescenz zeigte das nicht erwärmte Mineral bei Beleuchtung mit einer Bogenlampe, deren Strahlen durch eine Linse konzentriert waren. Die Phosphorescenz war noch nach längerer Zeit bemerkbar und klang langsamer ab, als die Kathodoluminescenz. Rote bis orange Strahlen erregten keine Phosphorescenz, grüne nur schwache, blaue und violette gaben das Maximum der Erregung. Deutliche Fluorescenz wurde nicht bemerkbar. Röntgenstrahlen erzeugten in der durch Erhitzen seiner Thermoluminescenz beraubten und in den frischen Proben sofort kräftige Luminescenz. Kathoden- u. etwas weniger auch Kanalstrahlen geben eine hervorragend schöne Luminescenzerscheinung. Bei Unterbrechung der Entladungen fand ein sehr schwaches Nachleuchten statt, schwächer als bei der Photoluminescenz. Auch Radioluminescenz war deutlich bemerkbar. (Ber. naturw. Ver. zu Regensburg **10**. 95—98; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 169. 2/11. 1907. Regensburg. Ref. BAUER.) HAZARD.

W. Trenkle, *Thermoluminescenz durch Radiumstrahlen beim Marmor und Apatit.* Vor der Radiumbestrahlung wurde die Thermoluminescenz durch anhaltendes Erwärmen abgetötet. Marmor. Die bestrahlten Stellen zeigten wieder gelblichrötliche Luminescenz, aber schwächer als früher, auch bei wiederholtem Töten konnte die Luminescenz wieder erweckt werden. Sonnenstrahlen vermochten keine solche Wirkung hervorzubringen. Apatit zeigte in verschiedenen Modifikationen eine überraschend helle, ausgesprochen grüne Luminescenz, die länger anhielt, als beim Marmor, aber beim kräftigen Erhitzen endlich doch auch verschwand. Sie erstand wieder ganz intensiv nach 10—12-stünd. Radiumbestrahlung, aber nicht im hellen Tageslicht. Mn-haltiger Apatit von Ehrenfriedersdorf zeigte nach dem Erkalten, nachdem vorher eine ungemein lebhafte Thermoluminescenz zu beobachten gewesen war, eine ziemlich kräftige, sofort bemerkbare Radioluminescenz. Auch

diese Erscheinungen sprechen dafür, daß thermoluminescierende Gesteine ihre Thermoluminescenzfähigkeit der Einwirkung einer einstmaligen starken Radiumbestrahlung im Erdinnern verdanken. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **3**. 268; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 170. 2/11. 1907. Ref. Bauer.) HAZARD.

Chr. **Winther**, *Polarimetrische Untersuchungen. III.* (Cf. Ztschr. f. physik. Ch. **41**. 161 u. **45**. 331; C. **1902**. II. 416 u. **1903**. II. 1102.) Zur Ergänzung des Materials für die theoretischen Unterss. des Vfs. (cf. nachstehende Reff.) werden folgende Messungen ausgeführt: *Nicotin:* $[\alpha]_D^{20} = 163,89^0$; die Unters. der Drehung bei verschiedenen Temperaturen zeigt, daß die Kurve für $[\alpha]_D$ bei 80° einen Knick hat und danach sehr langsam mit der Temperatur steigt. Dieser Knick zeigt sich, auch wenn H_2 über die Oberfläche des Nicotins geleitet wird. Das Präparat bleibt zwar farblos, aber Vf. glaubt, daß dieses Verhalten einer bei hoher Temperatur rascher verlaufenden Umwandlung des Nicotins zuzuschreiben ist. Es wird $[\alpha]_D$ bei 42,7° —165,25, bei 82,1° —166,52, bei 121,3° —166,61. Die *Dichten* von Nicotin sind: D^{20}_4. 1,00995, $D^{63,7}$. 0,97550, D^{121}. 0,92794. Die *Rotationsdispersionen* sind bei 20° für dunkelblau-gelb 2,061, für grün-gelb $\alpha : \alpha_g$ 1,252. Es werden ferner folgende Lsgg. in verschiedenen Konzentrationen untersucht: *Nicotin in Methylalkohol:* $[\alpha]_D^{20} = -155,74$ und D^{20}_4. 0,97073 (für eine Lsg. von 81,233 Gew.-%); $[\alpha]_D^{20} = -130,5$ und D^{20}_4. 0,80106 (für eine Lsg. von 3,444%). — *Nicotin in A.:* D^{20}_4. 0,81139 (für eine 10,518%ige Lsg.), Rotationsdispersion rot-dunkelblau 2,030. — *Nicotin in Formamid:* D^{20}_4. 1,06104 und $[\alpha]_D^{20} = -122,65$ (für eine 61,543%ige Lsg.) bis D^{20}_4. 1,12203 und $[\alpha]_D^{20} = -73,74$ (für eine 11,322%ige Lsg.). Für die letztere Lsg. ist die Rotationsdispersion dunkelblau-gelb 2,122. — *Nicotin in Äthylenbromid:* D^{20}_4. 1,94672 und $[\alpha]_D^{20} = -179,90$ (für eine 10,142%ige Lsg.). Das ist das erste Beispiel für ein Lösungsmittel, das die Drehung des Nicotins erhöht. — Ferner werden die Rotationsdispersionen für Lsgg. in W., Isobutylalkohol, Bzl., Chlf., Äthylenbromid, Anilin gemessen. Die Dispersion ist mit Ausnahme der Lsgg. in W. und Formamid praktisch unabhängig vom Lösungsmittel.

Campher in Bzl.: D^{20}_4. 0,88170 und $[\alpha]_D^{20} = +39,75$, Rotationsdispersion dunkelblau-gelb 2,91 (alle für 4,120%ige Lsgg.). Drehung und Dispersion sind in verd. Lsgg. unabhängig von der Konzentration. — *Campher in Chlf.:* D^{20}_4. 1,44524 und $[\alpha]_D^{20} = 41,10$ (für 4,029%ige Lsg.). Es werden 1—35%ige Lsgg. untersucht: $[\alpha]_D$ steigt in den verd. Lsgg. langsam bei Verdünnung. — *Campher in Äthylenbromid.* Die Drehung des Camphers wird durch das Lösen erhöht. D^{20}_4. 2,07585 und $[\alpha]_D^{20} = 58,83$ (für eine 3,870%ige Lsg.). Die Drehungskurve ist in dem untersuchten Intervall (1—36%ige Lsgg.) stark gekrümmt. Es wird ferner kryoskopisch das *Mol.-Gew.* des Camphers in diesen Lsgg. untersucht: es ist für unendliche Verdünnung ungefähr normal und steigt mit der Konzentration langsam. — *Campher in Essigsäure:* D^{20}_4. 1,01584, $[\alpha]_D^{20} = 42,33$, Rotationsdispersion dunkelblau-gelb $\alpha : \alpha_g$ 2,77 (alles für eine 3,977%ige Lsg.).

Weinsäurediäthylester: D^{20}_4. 1,20435, $[\alpha]_D^{20} = 7,48$, $[\alpha]^{20}$ für dunkelblaues Licht 2,60. — Es werden ferner die Drehungen und Dispersionen folgender Lsgg. für Konzentrationsintervalle von etwa 1—60%ig. Lsgg. untersucht: in Chloroform: D^{20}_4. 1,40191, $[\alpha]_D = -2,65$ in 23,586%ig. Lsgg. — in Benzol: D^{20}_4. 0,93932, $[\alpha]_D^{20} = +5,98$ in 24,319%ig. Lsgg.; in Äthylenbromid: D^{20}_4. 1,38674 und $[\alpha]_D^{20} = +2,62$ in 69,900%ig. Lsg., dagegen D^{20}_4. 2,17133 und $[\alpha]_D^{20} = -18,7$ in 0,4235%ig. Lsg. Hier liegen die am stärksten linksdrehenden Lsgg. von allen bekannten Lsgg. des Diäthyltartrats vor. Das *Mol.-Gew.* des Diäthyltartrats in Lsgg. von Äthylenbromid wird aus den Gefrierpunktserniedrigungen, sowie aus Verteilungsversuchen zwischen Äthylenbromid und W. bestimmt. Der normale

Wert wird nur bei äußerster Verdünnung erreicht; er nimmt mit der Konzentration stark zu. — In Formamid: D^{20}_4. 1,13647 und $[\alpha]_D^{20}$ = 30,3 für 1,899 %ige Lsgg. Das Formamid wirkt noch stärker drehungssteigernd als W. Die Dispersion ist für etwa 70 %ige Lsgg. anormal, wird aber bei weiterer Verdünnung normal. Das *Mol.-Gew.* des Diäthyltartrats in Formamidlsgg. wird kryoskopisch und durch Verteilungsverss. bestimmt, und es werden normale Werte erhalten. *Formamid* verhält sich vielfach wie W.; es scheint, daß Diäthyltartrat mit Formamid in verd. Lsgg. Verbb. bildet. Für die kryoskopischen Verss. wird die Gefrierpunktskonstante des Formamids durch Auflösen von Carbamid zu 3200 bestimmt. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 563—89. 1/10. [Juni] 1907. Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.) BRILL.

Chr. Winther, *Zur Theorie der optischen Drehung. III., IV. u. V.* (*Beiträge zur allgemeinen Lösungstheorie. I., II. u. III.*) (Cf. Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 257 u. **56**. 703; C. **1906**. I. 1643 u. II. 1673.) Vf. hat früher gezeigt, daß für *Nicotin*lsgg. die Drehungsänderung proportional ist der Volumenveränderung: $\Delta[\alpha] = k_1 \Delta v$, worin k_1 für ein bestimmtes Lösungsmittel von der Konzentration unabhängig ist. Dieser einfache Zusammenhang wird oft durch Abweichungen gestört. Um diese und die Änderungen von k_1 mit dem Lösungsmittel zu berücksichtigen, versucht Vf. nunmehr eine allgemeine *Theorie der Drehung der Lsgg. eines aktiven Stoffes* abzuleiten. Er nimmt an, daß die Drehungsänderung proportional ist der Änderung des Binnendruckes, indem er sich auf TAMMANNs Arbeiten über die Änderung der Eigenschaften der Lsgg. mit dem *Binnendruck* stützt. Gegenüber dem berechneten Lösungsvolumen v (berechnet unter der nicht allgemein gültigen Voraussetzung, daß das Volumen des Lösungsmittels bei der B. der Lsg. keine Änderung erfährt), wird als das „wirkliche spezifische Volumen" φ des Stoffes in der Lsg. dasjenige definiert, das der reine Stoff einnehmen würde, wenn er einer Druckänderung gleich der Differenz zwischen den Binnendrucken von Lsg. und reinem Stoff unterworfen würde.

Daß dann $\Delta[\alpha] = k \Delta \varphi$ auch gegenüber Temperaturänderungen gilt, wenn Änderungen des Assoziationsgrades ausgeschlossen sind, zeigt Vf. an zahlreichen von seinen u. PATTERSONs Messungen (s. auch vorst. Ref.) Für eine genaue Prüfung fehlt das Material. — Vf. unterscheidet folgende Fälle: 1. Enthält die Lsg. nur einen einzigen aktiven Stoff, dann gilt die Proportionalität auch für das berechnete Lösungsvolumen und k_1 ist für alle Lsgg. des aktiven Stoffes konstant. (Nicotin in Bzl., Aceton u. Ä., Campher in Methylalkohol, A. und W. etc.) — 2. Enthält die Lsg. zwei aktive Stoffe, so gilt die obige Gleichung $\Delta[\alpha] = k \Delta \varphi$ exakt; aber die Proportionalität zwischen Drehungsänderung und dem berechneten Lösungsvolumen gilt hier im allgemeinen nur, wenn die Bestandteile der Mischung eine einzige Verb. miteinander bilden. Allerdings kann die Beziehung auch sonst annähernd gelten, wenn, (wie bei *Diäthyltartat*), das Volumen in außerordentlichem Maß mit dem Assoziationsgrad variiert. — In den Mischungen, wo gelöster Stoff und Lösungsmittel eine einzige Verb. bilden, haben die in der Lsg. vorhandenen Stoffe unabhängig von ihrer relativen Menge, jeder für sich, konstante Binnendrucke, also konstante spezifische Volumina u. konstante Drehungen. Die Mischungsregel gilt hier genau. (Beispiele, Nicotin in W., in A., in Methylalkohol und in Formamid.) Einen besonderen Fall bildet *Nicotinacetat* in wss. Lsg. Dasselbe zeigt bei einer Konzentration p = 76,2 eine plötzliche starke Änderung von Drehung u. Lösungsvolumen. Es scheint, daß hier innerhalb eines sehr engen Konzentrationsintervalls eine neue Verb. mit W. gebildet wird.

Wenn die Bestandteile der Mischung keine Verbb. bilden, hängt die Einw. des Lösungsmittels auf die Drehung des gelösten Stoffes (bei unendlicher Verdünnung) nur vom Unterschied zwischen den Binnendrucken der beiden Stoffe ab. Die ver-

schiedenen Lösungsmittel müssen somit in bezug auf die Einw. verschiedenen aktiven Stoffen gegenüber dieselbe Reihenfolge haben. Vf. berechnet mit Hilfe der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung die folgenden Binnendrucke für die Lösungsmittel: *Wasser* 4900, *Glycerin* 3493, *Essigsäure* 3143, *Methylalkohol* 2420, *Schwefelkohlenstoff* 2200, *Äthylenbromid* 2114, *Äthylenchlorid* 2063, *Äthylalkohol* 2030, *Propylalkohol* 1900, *Kohlenstofftetrachlorid* 1824, *Benzol* 1792, *Aceton* 1790, *Methylacetat* 1709, *Chloroform* 1680, *Toluol* 1638, *Äthylchlorid* 1536, *Äthylacetat* 1486, *Äthyläther* 1220. Solange keine Verbb. zwischen dem aktiven Stoff u. dem Lösungsmittel gebildet werden, muß diese Reihenfolge parallel gehen der Reihenfolge der Einw. der Lösungsmittel auf die Drehung. Das ist auch ungefähr der Fall, wie ein Vergleich mit der Zusammenstellung WALDENs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 397; C. **1905**. I. 793) zeigt.

Was die Temperaturabhängigkeit der Drehung u. die Konstanz des Lösungsdispersionskoeffizienten anbelangt, so werden die früher vom Vf. aufgestellten Regeln an neuen Beispielen verifiziert. — Die obigen Gesetzmäßigkeiten gelten nicht mehr, wenn die Lsg. mehr als zwei aktive Bestandteile enthält. Einzelheiten der ausführlichen Spekulationen des Vf., der auch versucht, dieselben mit der *Theorie der konz. Lsgg.* in Zusammenhang zu bringen, lassen sich nicht kurz wiedergeben. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 590—625. 641—84. 685—705. u. 756—57. 8/10. [Juni.] 1907. Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.) BRILL.

D. Chardin u. **Ssikorski**, *Zur Frage der Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens optisch-aktiver Körper von ihrer chemischen Konstitution.* Vff. haben die Studien über die Hypothese von GUYE (C. r. d. l'Acad. des sciences **110**. 714; C. **90**. I. 985) wieder aufgenommen und die bisher gefundenen Regelmäßigkeiten in ihrer Arbeit beschrieben. Der Inhalt derselben ist im kurzen Referat nicht wiederzugeben, und es sei daher auf das Original verwiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 703—31. 30/10. 1907. Warschau. Lab. des Polytechn.) LUTZ.

A. Weber, *Unterer oder oberer Heizwert.* Der Vf. plädiert zugunsten des oberen Heizwertes. Es erscheint als verfehlt, an den Resultaten der Verbrennung in der calorimetrischen Bombe Korrekturen für die Wasserverdampfung anzubringen. Ist die Verbrennungsluft mit Feuchtigkeit gesättigt, was meist der Fall sein dürfte, so kondensiert sich beim Abkühlen fast genau so viel W., als dem Brennstoff entstammt, und die verfügbare Wärme ist die vom oberen Heizwert gegebene. Die „Grundsätze betr. Unterss. von Dampfkesseln", die dazu beigetragen haben, den unteren Heizwert einzubürgern, sind vor Konstruktion der Verbrennungsbombe aufgestellt, bei der die Best. des unteren Heizwertes eine besondere Best. des Wasserstoffgehaltes erforderlich macht. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 638. 1/12. 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

D. Konowalow, *Über katalytische Wirkungen der Säuren.* Die katalytischen Wrkgg. der SS. wurden bis jetzt allgemein als rein katalytisch, d. h. ohne Vermittlung irgend welcher Zwischenprodd. aufgefaßt. Man hat sie gewöhnlich den freien Wasserstoffionen der SS. zugeschrieben und ihre Intensität proportional deren Menge gesetzt. Leider läßt sich diese Erklärung auf katalytische Beschleunigungen von Rkk., die in nicht wss. Lsgg. stattfinden, kaum anwenden, da in diesen Medien die SS. nicht merklich dissoziiert sind. Vf. meint deshalb, daß die katalytischen Wrkgg. der SS. überhaupt pseudokatalytisch sind, d. h. unter Vermittlung von Additionprodd. der SS. an die reagierenden Stoffe zustande kommen. Um Aufklärung über diese Frage zu verschaffen, hatte Vf. die von ihm bereits früher studierte Rk. zwischen SS. und Amylen (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **18**. 346; **19**. 617; **20**. 586. 594; C. **1888**. 172) wieder aufgenommen. Bei dieser Rk.

handelte es sich um ein Gleichgewicht, indem die Esterbildung nach dem Schema: $C_5H_{10} + HR \rightleftharpoons C_5H_{10}RH$ nie vollständig ist. NERNST u. HOHMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 11. 352; C. 93. I. 812), die diese Rk. weiter untersucht und ihren Verlauf im Sinne der reinen Katalyse gedeutet hatten, haben auch nachgewiesen, daß ihre Gleichgewichtszustände durch die Gleichung:

$$\frac{(a-x)(1-x)}{xv} = k \quad . \quad . \quad . \quad (I.).$$

zahlenmäßig ausgedrückt werden, worin x die Menge des gebildeten Ester bedeutet, wenn 1 Mol. Säure auf a Mol. Amylen einwirkt und v das Volumen des Reaktionsgemisches darstellt.

Speziell wurde vom Vf. die Rk. zwischen *Amylen* u. *Trichloressigsäure* sowohl für sich allein, wie auch in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Vor allem wurden die Gleichgewichtszustände dieser Rk. von beiden Seiten bei drei verschiedenen Temperaturen bestimmt. In Gemischen äquimolekularer Mengen Amylen u. Trichloressigsäure betrugen die Gleichgewichtskonzentrationen x des Amylesters: 0,863 Mol. bei 18°, 0,76 Mol. bei 65° u. 0,66 Mol. 100°. In verschiedenen Lösungsmitteln, deren Menge gleich dem einfachen ($v = 2$) oder doppelten ($v = 3$) Volumen des Reaktionsgemisches war, wurden folgende Gleichgewichtskonzentrationen (x) des Amylesters beobachtet:

Temperatur	65°	65°	100°	100°
Volumen des Rk.-Gemisches	2	3	2	3
x in Benzol	0,733	0,713	0,597	0,545
x in Toluol	0,732	0,702	0,593	0,532
x in Pentan	0,716	0,702	0,576	0,594
x in Octan	0,738	0,718	0,599	0,558
x in Äthyläther	0,236	—	0,123	—
x in Amyläther	0,398	—	0,297	0,172
x in Äthylbenzoat	0,434	—	0,309	—

Aus diesen Daten folgt, daß hinsichtlich ihres Einflusses auf das Gleichgewicht der studierten Rk., die angewandten Lösungsmittel in zwei Gruppen zerfallen: in KW-stoffe die keinen merklichen Einfluß (außerdem von der Volumenvergrößerung herrührenden) ausüben und in Äther u. Ester die die Gleichgewichtskonzentration des Amylesters stark erniedrigen. Diese letzteren begünstigen den Zerfall des Amylesters, da sich die S. zwischen ihnen und dem Ester verteilt. Also auch in Abwesenheit dieser Lösungsmittel müssen sich Additionsverbb. des Amylesters mit der Säure, entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$C_5H_{10} + 2HR \rightleftharpoons C_5H_{11}R \cdot RH,$$

bilden, welche die B. und den Zerfall des Amylesters vermitteln. Diesen Tatsachen entspricht nicht die von NERNST und HOHMANN aufgestellte Gleichgewichtsgleichung (I.). Es muß in derselben noch die B. des sauren Amylesters berücksichtigt werden, der sich in zwei Richtungen, einerseits in den KW-stoff und die S., andererseits in den neutralen Estern und die Säure zersetzt. Dies wird durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht:

$$\frac{(a-x)(1-x-y)}{yv^2} = k_1 \quad (II.) \quad \text{und} \quad \frac{(x-y)(1-x-y)}{yv} = k_{11} \quad (III.),$$

in welchen a-Mol. des Amylesters pro 1 Mol. S., x-Mol. beider Ester, y-Mol. des sauren Esters und v das Volumen des Systems bedeuten. Gleichung (II.) hatte gut übereinstimmende Werte für k_1 in verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln er-

geben. Dieselben k_1-Werte erhielt Vf. auch beim Umrechnen der von NERNST u. HOHMANN angeführten Zahlendaten. Die nach Formel (III.) berechneten Mengen der sauren Amylester in Gemischen des Amylens mit Trichloressigsäure, Trichlorbuttersäure und Dichloressigsäure zeigten einen auffallenden Parallelismus mit den Zahlenwerten der Dissoziationskonstanten dieser SS. Beachtet man hierzu, daß auch der Verlauf der Partialdruckkurven binärer Gemische der Ester mit SS. auf B. von Additionsverbb. hindeutet, wie dies vom Vf. bereits früher betont wurde (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 54; C. **1907**. I. 1521), so erscheint es sehr wahrscheinlich, daß die beschleunigenden Wrkgg. der SS. zu den pseudokatalytischen gehören. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 825—41. 26/10. [2/5.] 1907. Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

F. Scriba, *Ein Versuch über die niedrige Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffs.* Einen mittelgroßen Glastrichter, dessen Röhre unten mit einem Stöpfchen verschlossen ist, befestigt man aufrecht in einem Bunsengestell, bringt einen mit CS_2 befeuchteten losen Wattebausch in den Trichter, läßt diesen kurze Zeit so stehen, hält dann dicht unter die zuvor geöffnete Trichterröhre ein Stück Feuerstein und schlägt mit einem Stahl Funken. Schon die ersten entzünden in der Regel den Dampf und die auf der Watte befindliche Fl. Durch Auflegen einer Glasplatte und gleichzeitiges Zubalten der unteren Öffnung erstickt man die Flamme. Der Vers. zeigt auch das hohe spezifische Gewicht des CS_2-Dampfes und erklärt die Beobachtung der Entzündung des bei Vertilgung der Rebläuse im Boden verteilten CS_2-Dampfes beim Zustampfen der Erdlöcher. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 390. November 1907. Darmstadt.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

F. Haber und A. Koenig, *Über die Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen.* Man nimmt gewöhnlich an, daß die Stickoxydbildung in der Hochspannungsflamme eine rein thermische Wrkg. ist; im Gegensatz hierzu hat WARBURG die Annahme ausgesprochen, daß die bei der Entladung erzeugte kinetische Energie der Gasionen direkt zur Stickoxydbildung ausgenutzt werden könnte, ehe sich gemäß dem MAXWELLschen Verteilungssatz das Wärmegleichgewicht einstellt (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 540). Steigt die Temperatur der neutralen Moleküle so hoch, daß sich das Gleichgewicht $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ momentan einstellt, so werden beide Auffassungen gleichbedeutend, befinden sich jedoch in einem relativ kälteren Raum nur einige sehr heiße Molekeln, so könnte eine größere Ausbeute an Stickoxyd gewonnen werden, als der Mitteltemperatur entspricht. Da die bisher vorliegenden Verss. keine Entscheidung erlauben, so arbeiten die Vff. mit einem Lichtbogen mit sehr kleinem Elektrodenabstand, der innerhalb eines ständig von Wasser gekühlten Rohres brannte. Auf diese Weise wurde der Reaktionsraum sehr klein und wohl dauernd auf einer relativ niederen Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde an dieser kleinen stehenden Lichtsäule in langsamem Strom vorbeigeleitet, und zwar unter vermindertem Druck, wodurch die freie Weglänge der Ionen u. ihre kinetische Energie vergrößert wird. Die Einzelheiten der Arbeitsweise sind nur an der Hand der der Abhandlung beigegebenen Zeichnung verständlich zu machen. Zur Bestimmung der Ausbeute an NO wurde dieses mit Wasserstoffsuperoxydlösung zu Salpetersäure oxydiert u. diese mit Barytwasser titriert. Zum Betrieb des Lichtbogens dient Wechselstrom (50 Wechsel), dessen Spannung auf 5000—10 000 Volt transformiert wurde. Auf die Ausbeute

waren die Beschaffenheit der Elektroden, der Gasdruck und die Stromstärke von Einfluß. Unter den günstigsten Bedingungen wurden folgende Werte erhalten:

Gasmischung		NO-Gehalt in Vol.-%	$K = \frac{[NO]}{\sqrt{[N_2]\cdot[O_2]}}$	Ber. Temperatur (abs.)	
O_2	N_2			nach HABER	nach NERNST
20,9	79,1	9,8	0,284	4365	4334
48,9	51,1	14,4	0,337	4686	4650
44,4	55,6	14,3	0,337	4686	4650
75,0	25,0	12,77	0,357	4805	4767
81,7	18,3	12,1	0,397	5042	5000

Es ist wohl als ausgeschlossen zu betrachten, daß die in den beiden letzten Spalten angegebenen Temperaturen wirklich die Mitteltemperaturen des Bogens darstellen; vielmehr dürfte diese wohl nicht höher als 3000° betragen haben. Dadurch erscheint die WARBURGsche Annahme von der Wirksamkeit des Elektronenstoßes als erwiesen, und die technische Darst. der Salpetersäure müßte sich in Zukunft nicht wie bisher auf die Benutzung extrem hoher Temperaturen, sondern möglichst kalter Lichtbögen gründen. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 725—43. 15/11. [10/10.] 1907. Karlsruhe. Inst. f. Physik. Chemie u. Elektrochem. Techn. Hochsch.) SACKUR.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux, *Das Atomvolumen von Phosphor.* Der Plan der Arbeit ist, die Atomvolumina von Chlor, Phosphor, Phosphortrichlorid u. Phosphorpentachlorid bei ihren Kpp. zu vergleichen und ihre Beziehungen aufzufinden. Die D. von fl. Chlor bei —33,6° ist nach KNIETSCH (LIEBIGs Ann. **259**. 100) 1,557. Zur Neubestimmung der übrigen DD. wurde die Ausdehnung der betreffenden Stoffe in Dilatometern von geeigneter Form untersucht. Kontrollbestimmungen mit fl. Schwefel zeigten die Überstimmung mit älteren Zahlen und bewiesen dadurch die Brauchbarkeit der Methode. Für Phosphor wurde zwischen 50 und 235° gefunden $V_t = V_0 (1 + 0{,}000\,505\ t + 0{,}000\,000\,118\ t^2)$, und $V_{50} = 0{,}4396$, für 0,7669 g. Demnach ist das Atomvolumen bei 290° 20,04. Das Atomvolumen von *Phosphorpentachlorid* wurde auf ähnliche Weise zu 128,9 bei 160° gefunden. Durch Subtraktion von $5 \cdot 22{,}76 = 113{,}8$ ergibt sich demnach das Atomvolumen des fünfwertigen P zu 15,1 ($\mp$0,5). Das Molekularvolumen des Trichlorids ist beim Kp. nach THORPE (Journ. Chem. Soc. London **37**. 378) 93,34. Daraus folgt das Atomvolumen des dreiwertigen P zu 25,06. Das Atomvolumen des fl. reinen Phosphors ist daher genau die Mitte zwischen dem des gebundenen fünf- und dreiwertigen. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1711—15. Oktober 1907. Heriot Watt College. Edinburgh.) SACKUR.

Bertram Dillon Steele, *Die Geschwindigkeit und der Mechanismus der Reaktion zwischen Jod und unterphosphoriger Säure.* Unterphosphorige S. wird durch Jod zu phosphoriger S. u. Phosphorsäure oxydiert, doch geht die Oxydation bei Ggw. freier S. nur bis zur phosphorigen S. vor sich, während bei Ggw. von Alkali Phosphorsäure gebildet wird. Die vorliegende kinetische Unters. bestätigt den katalytischen Einfluß von Wasserstoffionen auf die erste Stufe der Rk. Ein Vorversuch zeigte, daß die Oxydation der unterphosphorigen S. (0,05-n.) durch Jod (0,005-n.) bei Ggw. von 0,2-n. HCl in 19 Min. beendet ist, während die gleichzeitige Anwesenheit von 0,2-n. Natriumacetat diese Zeit auf 10 Tage verlängert. Andererseits wird die Oxydation von phosphoriger S. durch die Anwesenheit des essigsauren Salzes beschleunigt. Zu den endgültigen Verss. wurde reine unterphosphorige S. durch Umsatz reinen Bariumhypophosphits mit der äquivalenten

Menge H_2SO_4 hergestellt und mehrfach umkrystallisiert. Der Reaktionsverlauf wurde durch Titration des freien Jods mittels Thiosulfat verfolgt. Wider Erwarten ergab sich, daß die Geschwindigkeit von der Konzentration des Jods unabhängig ist, wenigstens wenn diese größer als 0,004-n. ist, und der ersten Potenz der Konzentration der unterphosphorigen S. proportional ist. Wird kein Überschuß von freier Säure (HCl) hinzugesetzt, so wird die Reaktion infolge des Anwachsens der $H^{\cdot}$-Ionen autokatalytisch beschleunigt, bei Ggw. von HCl dagegen ergaben sich gute Konstanten der ersten Ordnung. Die Größe der Geschwindigkeitskonstanten variiert innerhalb enger Grenzen mit der Anfangskonzentration der unterphosphorigen S. und der zugefügten Mineralsäure. Der Temperaturkoeffizient beträgt zwischen 18 und 25° 3,1 (für 10°). (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1641—59. Oktober 1907. University of Melbourne.) SACKUR.

C. Neuberg, *Über kolloidale und gelatinöse Calcium- und Magnesiumverbindungen.* In Fortsetzung früherer Verss. (Biochem. Ztschr. **1**. 166; C. **1906**. II. 590) stellt Vf. gelatinöse u. kolloidale Ca- u. Mg-Salze dar. Durch Auflösen von CaO in Methylalkohol entsteht eine im auffallenden Lichte opake Fl., aus der schwefel-, phosphor- u. oxalsaures Ca durch die entsprechenden SS. in gelatinöser Form ausgeschieden werden. Beim Sättigen mit CO_2 entsteht eine klare, stark viscöse Lsg., die bis zur Konsistenz eines dicken Kollodiums eingeengt, zu einer in Methylalkohol l. Gallerte erstarrt. Eine ähnliche Gallerte bildet sich bei Einleiten von CO_2 in eine Suspension von CaO in Holzgeist. Das kolloidale Carbonat des Ca ist ebenso, wie das des Ba, mit Bzl., Toluol, $CHCl_3$, wasserfreiem Ä. mischbar u. lipoidlöslich.

Magnesia usta löst sich beim Schütteln in Methylalkohol zu einer kolloidalen alkal. Fl., aus der durch Phosphor-, Oxal- u. Kohlensäure die kolloidalen Salze gewonnen werden können. Das Carbonat bildet eine klare, kolloidale Lsg. Die isolierten gelatinösen Ca- und Mg-Salze enthalten keinen fest gebundenen Methylalkohol. Vf. weist auf die biologische Bedeutung dieser Erscheinungen hin. Die kolloidale Lsg. von $BaCO_3$ in Methylalkohol diffundiert weder gegen diesen, noch gegen reines W. und besitzt praktisch kein Leitvermögen, so daß ihre wahre kolloidale Natur wohl außer Zweifel steht. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1907**. 820—21. [21/11.* 1907.] Berlin.) LÖB.

S. Tanatar u. E. Kurowski, *Über einige Salze des Berylliums und Zirkoniums.* In einer früheren Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 82; C. **1904**. I. 1192) erklärt TANATAR die Konstitution der Berylliumverbb. von LACOMBE und URBAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 874; **134**. 772; C. **1902**. I. 97 u. 1087) durch die Existenz eines vierwertigen Be vom At.-Gew. 18,2. Die Verbb. $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$, $Be_4O(C_3H_5O_2)_6$, $Be_4O(C_4H_7O_2)_6$ u. $Be_4O(C_5H_9O_2)_6$ wären alsdann zu schreiben: $O<^{BeR_2}_{BeR_2}$.

In Anbetracht des Interesses, das derartige Verbb. haben, studierten die Vff. eine Reihe von Berylliumsalzen mit organischen Säuren. — Sättigt man *Ameisensäure* mit $BeCO_3$, so erhält man als klebrige, im Exsiccator langsam erhärtende M. das Salz $Be(CHO_2)_2$. Wird es mit der berechneten Menge $BeCO_3$ in Ggw. von W. gekocht, so entsteht eine hygroskopische M., welche nach dem Trocknen bei 130° auf die Verbindung $Be_4O(CHO_2)_6$ weist. — *Crotonsäure*, mit $BeCO_3$ gesättigt, liefert das Salz $Be_4O(C_4H_5O_2)_6$; Krystalle, ll. in Bzl. u. A., wl. in Ä. Die Verb. ist unter Zers. flüchtig und zeigt das normale Molekulargewicht in Bzl. — *Isocrotonsäure* liefert ebenfalls ein in Bzl. l. Salz. — *Lävulinsäure* gibt in wss. Lsg. mit $BeCO_3$ das Salz $Be_4(C_5H_7O_3)_6O$, welches in W., A. und Bzl. ll. ist; das kryoskopisch ermittelte Molekulargewicht bestätigt die obige Formel. — Auch Salze mit verschiedenen Säureresten waren darstellbar. So liefert $Be_4O(C_4H_7O_2)_6$ beim

Erhitzen mit Acetylchlorid das Salz $Be_4O(C_4H_7O_2)_4(C_2H_3O_2)_2$; F. —15°, Kp. 351°; ll. in Bzl. und Ä. — In gleicher Weise konnte aus $Be_4O(C_3H_5O_2)_6$ das Salz $Be_4O(C_2H_3O_2)_3(C_3H_5O_2)_3$ erhalten werden; Krystalle vom F. 127°, Kp. 330° ohne Zers.; ll. in Ä. und Bzl. — Alle Verbb. vom Typus Be_4OR_6 sind im fl. Zustand Nichtleiter des elektrischen Stromes.

Die Existenz der gemischten Verbb. läßt die Erklärung der Konstitution der Salze Be_4OR_6 von GLASSMANN (Chem.-Ztg. **31**. 8; C. **1907**. I. 708) als wenig wahrscheinlich erscheinen. Nimmt man Be als zweiwertiges Element an, so würde mittels des vierwertigen Sauerstoffs die Erklärung leicht zu geben sein. — *Bernsteinsäure* liefert beim Sättigen mit $BeCO_3$ das Salz $Be_4O(C_4H_4O_4)_3$; weißes Pulver, unl. in Bzl. und Ä. — Mit *Maleinsäure* erhält man das Salz $BeC_4H_2O_4$, mit Fumarsäure eine ähnliche Verb.; beide sind in W. wl., in Ä. und Bzl. unl. zähe Massen. — Mit *Citraconsäure* erhält man auch leicht das normale Salz.

Zum Vergleich wurden auch entsprechende Salze des Zirkoniums dargestellt. Aus *Propionsäure* u. $Zr(CO_3)_2$ entstehen $ZrO(C_3H_5O_2)_6$ (l. in Aceton) u. $ZrO(C_3H_5O_2)_2$. — *Isobuttersäure* liefert $ZrO(C_4H_7O_2)_2$; in Aceton und Bzl. ll. Krystalle. — Mit *Crotonsäure* liefert $Zr(CO_3)_2$ $ZrO(C_4H_5O_2)_6$; in Bzl. l. Krystalle. — *Bernsteinsäure* gibt $Zr_3O(C_4H_4O_4)_3$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 936—43. 30/10. 1907. Odessa. Univ.-Lab.) LUTZ.

Livio Cambi, *Die Konstitution der Roussinschen Salze.* Vf. betrachtet die ROUSSINschen Salze als komplexe Hyponitrite und Eisensulfüre; die bisher angenommene Formel der Heptareihe, $R'Fe_4S_3(NO)_7$, wäre dann gemäß der Konstitution der untersalpetrigen S. mindestens zu verdoppeln. Vielleicht ist die Formel der Heptareihe in $K_2N_2O_2$, $2Fe_2S_3$, $2Fe_2(N_2O_2)_3$ aufzulösen. Der Übergang der Heptareihe in die Tetrareihe durch Einw. von w. Alkali wäre in folgender Weise zu formulieren:

$$K_2Fe_8S_6(N_2O_2)_7 + 6KOH = K_2N_2O_2 + 3K_2Fe_2S_3(N_2O_2)_2 + Fe_2O_3 + 3H_2O,$$

das Alkalihyponitrit zers. sich weiter in Alkali u. N_2O. Zum Nachweis der untersalpetrigen S. in den ROUSSINschen Salzen behandelte Vf. die Lsg. des nach PAVEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 2600) bereiteten und umkrystallisierten Salzes $KFe_4S_3(NO)_7, H_2O$ (etwa $^1/_{100}$ Mol.) mit einer $^1/_2$%ig. $AgNO_3$-Lsg. nach der Gleichung:

$$K_2Fe_8S_6(N_2O_2)_{14} + 26AgNO_3 = 2KNO_3 + 8Fe(NO_3)_3 + 7Ag_2O_2N_2 + 6Ag_2S,$$

wobei man einen Überschuß der Ag-Lsg. anwendet. Das auf diese Weise erhaltene $Ag_2O_2N_2$ wurde durch Analyse und Eigenschaften identifiziert. Zum weiteren Nachweis der NO-Gruppen in den Nitrosulfüren hat Vf. im Kolben eines SCHULZE-TIEMANNschen App. frisch gefälltes Ferrihydrat mit etwas überschüssigem Ag_2SO_4 und verd. H_2SO_4 behandelt, nach dem Verjagen der Luft durch Kochen u. nach erfolgter Abkühlung das K-Salz $KFe_4S_3(NO)_7, H_2O$ langsam zum Kochen erhitzt und das gebildete Gas in $FeCl_2$ aufgefangen. NO gef. 35,46%, ber. für $KFe_4S_3(NO)_7, H_2O$: 35,8%. Bei schwachem Erhitzen von Heptanitrosulfür mit überschüssigem Ag_2SO_4 in mit H_2SO_4 angesäuerter Lsg. im CO_2-Strom verbleiben nur ganz geringe Mengen von Ferrisalz, die überschüssige untersalpetrige S. reduziert also das im Nitrosulfür enthaltene Eisen vollständig zu Ferroeisen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 542—47. 20/10. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Livio Cambi, *Die Konstitution der Roussinschen Salze.* II. Mitteilung. (Vergl. vorst. Ref.) Bei Einw. von Alkalicyaniden auf die ROUSSINschen Salze sind nach der Konstitutionsauffassung dieser Verbb. seitens des Vfs. zu erwarten: Alkalihyponitrit u. Alkalisulfür neben Ferrocyanür u. Nitroprussiat; aus letzterem

entsteht durch Einw. des Schwefelalkalis Nitrosulfür. Bei der *Verb.* $KFe_4S_3(NO)_7 H_2O$ z. B. geht die Rk. noch weiter, indem das Alkalihyponitrit sich in Alkali u. H_2O spaltet; das Alkali wirkt auf die Nitroprussiate nach dem Schema:

$$K_2Fe'''(CN)_5NO + 2KOH = K_4Fe''(CN)_5NO_2 + H_2O$$

unter B. von Ferronitritcyanür, das mit Cyankalium Kaliumnitrit u. Ferrocyanür ergibt. Beim Eingießen der Lsg. des Nitrosulfürs in die Lsg. der 2 Cyanide erhielt Vf. einen Nd. von *HgS*; aus der Lsg. kann das *Ferrocyanür* durch Eindampfen auskrystallisiert oder durch A. völlig gefällt werden. Außer dem Sulfür und dem Ferrocyanür wurde noch als Reaktionsprod. das *Nitrit*, identifiziert als $AgNO_2$, nachgewiesen, so daß also diese Rk. gewissermaßen eine Umkehrung der PAVELschen Synthese der Heptanitrosulfüre darstellt. — Vf. weist zum Schluß darauf hin, daß die Konstitution der ROUSSINschen Salze noch in mancher Hinsicht der Aufklärung und Erforschung bedarf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 658 bis 660. 3/11. 1907. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Otto Hahn, *Über die Muttersubstanz des Radiums.* Obwohl die Abkunft des *Radiums* aus dem Uran seit längerer Zeit feststeht, war es bis vor kurzem noch nicht gelungen, den zwischen beiden stehenden Stoff, also die unmittelbare Muttersubstanz des Radiums, aufzufinden. Erst ganz kürzlich hat BOLTWOOD (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 370; C. **1907**. II. 1592) gezeigt, daß diese den Rkk. des Thoriums folgt, und hat ihr den Namen *Ionium* gegeben. Der Vf. ist gleichzeitig zu demselben Ergebnis gekommen. Bei der Unters. von Thoriumpräparaten, deren Reindarst. aus Monazitsand vor verschieden langen Zeitabschnitten erfolgt war, hatte sich ergeben, daß die Präparate um so mehr Radium enthielten, je älter sie waren. Da der Radiumgehalt durchweg größer war, als der mit dem Uran des Monazitsandes im Gleichgewicht befindliche Betrag, so lag die Vermutung nahe, daß mit dem Thorium bei der fabrikmäßigen Verarbeitung des Monazitsandes ein Stoff abgeschieden wird, der sich langsam in Radium umwandelt. Diese Annahme wurde durch eine Reihe von Verss. bestätigt. Frisch dargestellte Thorpräparate wurde auf ihren Radiumemanationsgehalt nach der üblichen elektrometrischen Methode geprüft u. diese Prüfung nach mehreren Wochen u. Monaten wiederholt. Stets zeigte sich ein deutliches Wachsen der Emanationsfähigkeit. Eine Lsg., deren Thorium als Oxalat gefällt wurde, zeigte dieses Anwachsen nicht, ebenso wenig ein Radiothorpräparat. Aus dem Alter der Thorpräparate u. ihrem Radiumgehalt konnte die Bildungs-, bezw. Zerfallskonstante des Radiums ungefähr geschätzt werden. Die Halbperiode ergab sich im Mittel aus 3 Verss. zu ungefähr 3000 Jahren, also der Größenordnung nach übereinstimmende mit dem RUTHERFORDschen Werte 2600 Jahren, dagegen abweichend von RAMSAY und CAMERON (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1266; C. **1907**. II. 1150), die aus der Volumenabnahme der Radiumemanation 236 Jahre berechnet hatten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4415—20. 9/11. [30/10.] 1907. Berlin. Chem. Inst.) SACKUR.

G. Rümelin, *Über die Periode der Radiumemanation.* (Physikal. Ztschr. **8**. 803—5. — C. **1907**. II. 1592.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Levin, *Notiz über den Radiumgehalt von Uranpräparaten.* Verschieden alte Uranpräparate werden in der üblichen Weise auf ihren Ra-Gehalt untersucht. Aus den gemessenen Aktivitäten werden die von den Uranlsgg. abgegebenen Emanationsmengen durch Vergleich mit einer $RaBr_2$-Lsg. von bekanntem Gehalt ($0{,}158 \times 10^{-8}$ g Ra pro ccm) bestimmt. Der Ra-Gehalt der U-Präparate ist ihrem Alter nicht proportional. Vielmehr scheinen die Präparate bei der Darst. in verschiedenem Maße

vom Ra befreit zu sein. Bei einem Körper ist die zweite Krystallisation dreimal so aktiv wie die erste! Frisch bezogene, „reine" U-Präparate besitzen einen erheblichen Ra-Gehalt. Die Unters. älterer Präparate bietet wenig Aussicht zur Entscheidung der Frage, ob Ra aus U entsteht. — Ein Aktiniumpräparat wird untersucht, dessen Lsg. vor der Messung 45 Tage verschlossen gestanden hatte. Halbierungszeit der Emanation 373 Tage. Die B. einer langlebigen Emanation, wie sie GIESEL an starken Aktiniumpräparaten beobachtete, war nicht nachzuweisen. (Physikal. Ztschr. **8**. 802—3. 1/11. [18/9.] 1907. Göttingen. Inst. f. anorgan. Chem.)

W. A. ROTH-Greifswald.

I. **Kablukow**, *Über Wechselwirkungen zwischen Silbernitrat und Halogensalzen des Kaliums in Abwesenheit eines Lösungsmittels.* Bereits 1905 (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 355) hatte Vf. in einer vorläufigen Notiz darauf higewiesen, daß beim Auflösen von KCl, KBr u. KJ in geschmolzenem $AgNO_3$ eine Wechselwrkg. zwischen diesen Salzen stattfindet, infolge deren die homogene Schmelze sich allmählich in zwei Schichten trennt, von denen die untere aus reinem Halogensilber besteht. Diese Rk. verläuft deshalb vollständig, da das gebildete Halogensilber in den Alkalinitraten unl. ist und aus dem Reaktionsgemisch ausgeschieden wird. Zur genaueren Prüfung dieser Beobachtung hatte Vf. die Erstarrungsdiagramme folgender Systeme: $AgNO_3 + AgCl$, $AgNO_3 + AgBr$, $AgNO_3 + AgJ$, $AgNO_3 + KCl$, $AgNO_3 + KBr$ u. $AgNO_3 + KJ$ bestimmt u. erhielt dabei folgende Zahlenwerte:

System $AgNO_3 + AgCl$.

Mol.-% AgCl:	0	1,47	3,25	6,16	7,33	9,53	10,87	12,46	14,99
Erstarr.-Temp:	207,2°	204,9°	201,8°	197,3°	195,0°	190,6°	187,8°	185,0°	179,8°

System $AgNO_3 + AgBr$.

Mol.-% AgBr:	0	1,01	4,96	9,48	11,12	12,38	15,06	18,15	18,75
Erstarr.-Temp.:	207,2°	205,6°	199,2°	190,4°	186,6°	183,8°	177,0°	169,0°	167,0°

Mol.-% AgBr:	20,20	25,74	29,45	32,02	34,04	36,90	40,75	45,04	60,70
Erstarr.-Temp.:	163,5°	166,0°	175,0°	179,0°	182,8°	186,0°	191,2°	194,0°	222,0°

System $AgNO_3 + AgJ$.

Mol.-% AgJ:	0	0,81	2,41	4,53	6,54	11,64
Erstarr.-Temp.:	207,2°	205,8°	203,4°	198,4°	194,0°	180,4°

System $AgNO_3 + KCl$.

Mol.-% KCl:	0	1,82	3,83	10,26	11,65	22,08	23,77
Erstarr.-Temp.:	207,2°	201,9°	194,0°	164,0°	158,8°	190,0°	215,0°

System $AgNO_3 + KBr$.

Mol.-% KBr:	0	6,64	9,64	10,10	11,85	12,86	14,79	16,13	18,64
Erstarr.-Temp.:	207,2°	180,6°	163,5°	157,0°	149,0°	141,7°	148,0°	160,6°	173,4°

System $AgNO_3 + KJ$.

Mol.-% KJ:	0	1,17	3,70	10,4	14,0	17,4	26,7
Erstarr.-Temp.:	207,2°	204,2°	194,2°	152,2°	118,0°	171,0°	(215,0°)

Berechnet man aus diesen Daten die entsprechenden molekularen Gefrierpunktserniedrigungen, so zeigt sich, daß diejenigen in den letzten 3 Systemen fast doppelt so groß sind wie in den korrespondierenden drei ersten Systemen — ein Beweis dafür, daß die Umwandlung $AgNO_3 + KX \rightleftharpoons AgX + KNO_3$ fast vollkommen verläuft. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 914—22. 26/10. 1907. Moskau. Lab. d. Landw. Hochsch.)

V. ZAWIDZKI.

A. **Byk**, *Die Absorption komplexer Kupferverbindungen im Violett und Ultra-*

violett; über färbende Wirkungen von Schwermetallen. Die Absorption komplexer Kupferverbindungen entspricht zwei Einflüssen: 1. der Eigenfarbe des Kupferatoms, 2. der Bindung des Kupfers in der komplexen Verbindung. Da die atomistische Absorption hauptsächlich im roten Teile des Spektrums liegt, während die „Bindungsfärbung" nur im ultravioletten Teil sich geltend macht, läßt sich die letztere getrennt untersuchen. Zu diesem Zwecke photographiert Vf. mittels Quarzspektrographen das ultraviolette Absorptionsspektrum einer Reihe von hydroxylhaltigen Verbb., denen NaOH u. Cu-Salz zugesetzt wurde. Die Lichtintensität ist dadurch definiert, daß ein Eisenspektrum benutzt wurde und die Absorptionsgrenze für 10%ige $CuSO_4$-Lsg. in 1 cm Schichtdicke 272 $\mu\mu$ betrug. Die Verbb. werden in 7 verschiedenen Konzentrationen untersucht, alle unterhalb der Grenze, bei der Kupfersulfat völlig dissoziiert ist. Wie durch besondere Vorverss. festgestellt wird, (Zusammenfallen der Absorptionsgrenzen für $CuCl_2$-, für $CuBr_2$- u. $CuSO_4$-Lsgg.), ist dies für die vorliegenden Verss. praktisch bei $^1/_{64}$-n. Lsgg. der Fall. Von den für die 7 untersuchten Konzentrationen angegebenen Absorptionsgrenzen seien hier nur die für eine Konzentration, nämlich für Lsgg., die in 25 Litern 1 g-Atom Cu, 40 Mol. Alkali u. 10 Mol. von Glycerin, resp. die äquivalente Menge von einer der folgenden untersuchten hydroxylhaltigen Verbindungen enthielten, wiedergegeben: 1. *Kupfersulfatlsg.* allein 273 $\mu\mu$; 2. *Wasser* (konz. NaOH) 234 $\mu\mu$ (alles Cu war ausgefällt); 3. *Äthylenglykol* 340,2 $\mu\mu$; 4. *Glycerin* 364,5 $\mu\mu$; 5. *c-Erythrit* 369,1 $\mu\mu$; 6. *Adonit* 355,2 $\mu\mu$; 7. *d-Mannit* 356,5 $\mu\mu$; 8. *Glykolsäure* 339,1 $\mu\mu$; 9. *d-* + *l-Milchsäure* 345,4 $\mu\mu$; 10. (*d-* + *l-*)*α-Oxybuttersäure* 354,7 $\mu\mu$; 11. *d-* + *l-Glycerinsäure* 350,0 $\mu\mu$; 12. *l-Äpfelsäure* 342,3 $\mu\mu$; 13. *Citronensäure* 350,0 $\mu\mu$; 14. *d-Weinsäure* 355,8 $\mu\mu$; 15. *Traubensäure* 355,1 $\mu\mu$; 16. *Saccharose* 371,6 $\mu\mu$; 17. *Milchinvertzucker* 372,1 $\mu\mu$; 18. *d-Glucose* 362,1 $\mu\mu$; 19. *d-Galactose* 362.2 $\mu\mu$; 20. *d-Fructose* 361,8 $\mu\mu$; 21. *Rhamnose* 399,6 $\mu\mu$; 22. *Chinasäure* 355,8 $\mu\mu$ zeigt sichtbare Farbenunterschiede für verschiedene Konzentrationen; 23. *Quercit* 355,3 $\mu\mu$; 24. *i-Inosit* 382,6 $\mu\mu$; 25. *Salicylsäure* 451,8 $\mu\mu$. Die Absorptionsgrenze von salicylsaurem Na 358,5 $\mu\mu$ wird durch die Komplexbildung mit Cu bis in den sichtbaren Teil des Spektrums hinaus verschoben; die komplexen Kupferoxydalkalisalicylate sind daher, (da die atomistische Absorption des Cu sich superponiert), grün gefärbt. Bei größerer Verdünnung tritt, (durch die Absorption nachweisbar), Hydrolyse und daher Verfärbung ein. 26. (*d-* + *l-*)*Mandelsäure* 356,0 $\mu\mu$ — (dagegen ohne Cu-Zusatz 275,5 $\mu\mu$). — Die freien Hydroxylverbb. mit Ausnahme von 25. u. 26. haben Absorptionsgrenzen zwischen 235 und 250 $\mu\mu$.

Aus diesen Messungen geht hervor: Durch Eintritt von Cu an Stelle von H in *Hydroxylgruppen* (wahrscheinlich in Form von $^{O}_{O}>Cu$) wird die *ultraviolette Absorption* dieser Verbb. oft um 100 $\mu\mu$ nach dem sichtbaren Teil des Spektrums zu verschoben. Cu wirkt also absorptionsvermehrend, als Bathochrom. Zugleich läßt sich die Gültigkeit des Satzes von der gegenseitigen Verstärkung zweier Bathochrome mehrfach zeigen: Eine solche Absorptionsverstärkung tritt ein durch Wechselwirkung von mehreren bathochromen Cu-Atomen untereinander entweder bei Vermehrung ihrer Anzahl im Molekül (Einführung neuer OH-Gruppen in den Reihen 3, 4, 5, 6 und 7, oder 8 und 11, oder 20,7) oder bei bloßer Annäherung derselben untereinander (die strukturisomeren Fälle 20—18 oder 19—18 oder Ringschluß 7—24). Diese Absorptionsverstärkung kann aber auch durch Wechselwirkung mit einem organischen Bathochrom eintreten (vgl. die Reihen 8, 9, 10, 26, ferner 26, 25). Vermehrung des Hydroxylkörpers dagegen, oder Vermehrung von freiem NaOH vermindert im allgemeinen die Absorption entsprechend dem Massenwirkungsgesetz. Es gelten also für die komplexen Kupferverbb. die Regeln der organischen Farbchemie. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 1—75.

29/10. [Juli.] 1907. Berlin. Techn. Hochschule. Lab. für Photochem. u. Spektralanalyse.) BRILL.

C. Gialdini, *Über einige komplexe Salze des Iridiums. Iridiumoxalate.* In den komplexen Salzen des Iridiums tritt dieses hauptsächlich als Ir''' auf, das danach als die stabilste Form anzusehen ist. Die dargestellten *Oxalate* entsprechen auch der allgemeinen Formel $Ir(C_2O_4)_3M_3$, in der M ein einwertiges Metall bedeutet. Das benutzte Iridium mit 99,8% Ir stammte von HERAEUS-Hanau. Zur Darst. der Oxalate ging Vf. von $IrO_2,2H_2O$ aus, bei dessen Bereitung nach der Gleichung: $IrCl_4 + 4KOH = IrO_2,aq + 4KCl + 2H_2O$ es sich empfiehlt, die Fl. im Wasserbade unter Zusatz einer ziemlich verd. frisch bereiteten Lsg. von HOCl zu erhitzen. Das so erhaltene, mit w. W. dekantierte *Iridiumoxyd* wird mit etwas überschüssiger reiner Oxalsäure am Rückflußkühler direkt 30—35 Stunden erhitzt, wobei unter CO_2-Entw. nach der Gleichung: $2IrO_2 + C_2O_4H_2 = Ir_2O_3 + H_2O + 2CO_2$ Reduktion eintritt, und die übrigbleibende Oxalsäure sich mit dem Ir_2O_3 zu der komplexen *Sesquiiridooxalsäure*, $Ir(C_2O_4)_3H_3$, vereinigt nach dem Schema:

$$Ir_2O_3 + 6C_2O_4H_2 = 2Ir(C_2O_4)_3H_3 + 3H_2O.$$

K-Salz, $Ir(C_2O_4)_3K_3,4H_2O$. Die Lsg. der S. wird mit K_2CO_3 neutralisiert, etwas eingedampft behufs Abscheidung des Kaliumoxalats, im Filtrat neues K_2CO_3 bis zur schwach alkal. Rk. hinzugefügt und von neuem eingeengt. Gelbe, trikline Krystalle, 2 Mol. W. bei 100° und die anderen bei 120° verlierend, gegen 160° sich auf einmal unter geringer Flammenerscheinung zers. unter CO_2-Entw., sll. in w., wl. in k. W., unl. in A. und Ä., mit konz. HNO_3 und HCl sich unter Rotfärbung zers.; mit sd. konz. Alkalien färbt sich die Fl. zuerst gelb, dann rot, bis sich bei weiterem Kochen schwarzes Iridiumoxyd niederschlägt, das sich in überschüssigem Alkali unter Blaufärbung löst; beim Verdünnen fällt das Oxyd wieder aus, das alsdann unter Violettfärbung in Lsg. geht. Beobachtete Formen: *a* {100}, *b* {010}, *c* {001}, *m* {110}, *r* {112}, *n* {011}, *q* {0$\bar{1}$2}; $a:b:c = 0,7319:1:0,9565$. $\alpha = 88°34'37''$. $\beta = 94°30'12''$. $\gamma = 57°1'18''$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 551—61. 20/10. 1907. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

C. Gialdini, *Weitere Untersuchungen über einige komplexe Salze des Iridiums. Iridooxalate.* (Vgl. vorst. Ref.) Ag-Salz, $Ir(C_2O_4)_3Ag_3,3H_2O$. B. aus einer gut gekühlten Lsg. des entsprechenden K-Salzes durch Silberacetatlsg. Gelbe, lange Nadeln (aus W.), beim Erhitzen auf dem Pt-Blech sich allmählich rot färbend und gegen 145—150° plötzlich heftig explodierend; beim langsamen Erhitzen bei 110° alles W. verlierend und selbst bei 130° noch nicht explodierend; die wss. Lsg. des Salzes zers. sich zum Teil beim Erhitzen, sowie bei Einw. von Licht, von verd. Mineralsäuren oder Basen. Die kryoskopischen Bestst. in W. ergaben für das Ag-Salz ein mittleres Mol.-Gew. von 211,9; dieser Wert entspricht etwa $^1/_4$ des berechneten Wertes für $Ir(C_2O_4)_3Ag_3$, so daß also das Ag-Salz in wss. Lsg. in die 4 Ionen $[Ir(C_2O_4)_3]$-Ag-Ag-Ag, d. h. also in das komplexe Anion, den Iridoxalrest und die 3 Ag-Ionen gespalten ist. — *Pyridinsalz*, $[Ir(C_2O_4)_3](C_5H_5N)_3,3H_2O$. B. bei Einw. von mit HCl gesättigtem Pyridin auf die gesättigte wss. Lsg. von Kaliumiridooxalat. Dünne, hexagonale, rote Blättchen, das Krystallwasser bei 115° verlierend, beim Erhitzen auf dem Pt-Blech unter Entw. dichter Dämpfe schm., sll. in W., mit konz. Säuren sich zers. und mit Alkalien unter Pyridinentw. die entsprechende Base bildend. — Ba-Salz, $[Ir(C_2O_4)_3]_2Ba,5H_2O$. B. aus einer konz. k. Lsg. des entsprechenden K-Salzes durch eine $BaCl_2$-Lsg. Hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver, swl. in w. W., mit konz. Säuren sich schnell zers., unter schwacher Explosion verbrennend. — Aus den mitgeteilten Verss. geht hervor, daß

das Iridium in seiner dreiwertigen Form, analog anderen dreiwertigen Metallen, sehr beständige komplexe Oxalate der allgemeinen Formel $Me'''(C_2O_4)_3Re_3$ bildet. Vf. gedenkt noch, die freie S. $Ir(C_2O_4)_3H_3$ rein darzustellen und auch Oxalate vom zwei-, bezw. vierwertigen Ir zu gewinnen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 648—55. 3/11. 1907.) ROTH-Cöthen.

N. Puschin, *Das Potential und die Natur metallischer Legierungen.* IV. (Forts. von C. **1907**. I. 1724; II. 1315. 2026.) Bleilegierungen. a) *Legierungen des Bleies mit Kupfer* ergaben folgende EMKK.:

Kette: Pb | $^1/_1$-n. $Pb(NO_3)_2$ | $PbCu_x$.

Atom-% Cu	15	59	69	77	90	95	100
π_x in Millivolt . . .	0	1	1	4	7	6	400.

Aus denselben folgt, daß Pb mit Cu weder chemische Verbb. noch feste Lsgg. bildet, was ebenfalls aus den Unterss. von HEYCOCK u. NEVILLE folgt. — b) *Legierungen des Bleies mit Silber.* Ihre EMKK. waren:

Kette: Pb | $^1/_1$-n. $Pb(NO_3)_2$ | $PbAg_x$.

Atom-% Ag	25	55	75	80	85	98	100
π_x in Millivolt . . .	0	0	2	1	2	480	650.

Sie weisen darauf hin, daß von Seite des Ag sich feste Lsgg. des Pb in Ag bilden, deren maximale Konzentration nicht festgestellt wurde. — c) *Legierungen des Bleies mit Wismut* ergeben folgende EMKK., welche denjenigen des reinen Pb fast gleich kommen:

Kette: Pb | $^1/_1$-n. $Pb(NO_3)_2$ | $PbBi_x$.

Atom-% Bi	5	15	35	45	60	75	90	95	100
π_x in Millivolt . . .	—0,1	0,1	2,0	3,2	8,2	8,8	11,8	15,6	288,0.

Aus dem Verlauf dieser Potentialwerte würde folgen, daß von Seite des Bi sich feste Lsgg. des Pb in Bi bilden, dagegen keine von Seite des Pb. Dies widerspricht aber den Ergebnissen pyrometrischer Unterss. von KURNAKOW u. PUSCHIN, welche darauf hinweisen, daß sich Bi in festem Pb bis zu einer Konzentration von 35 Atom-% Bi auflöst. Dasselbe folgt auch aus den Unterss. von KAPP (Dissert. 1901). Die Ursache dieses merkwürdigen Widerspruches zwischen den Ergebnissen der elektrometrischen und pyrometrischen Methode ließ sich nicht ermitteln. — d) *Legierungen des Bleies mit Antimon* zeigten folgende EMKK.:

Kette: Pb | $^1/_1$-n. $Pb(NO_3)_2$ | $PbSb_x$.

Atom-% Sb	6	8	15	20	25	35	45	60
π_x in Millivolt . . .	—0,6	—0,8	—0,7	—0,2	—0,6	—0,4	—0,5	0,2
Atom-% Sb	65	70	75	80	85	90	95	100
π_x in Millivolt . . .	2,7	0,6	12,4	6,5	6,7	153	168	184.

Aus denselben folgt, daß festes Sb bis zu 12 Atom-% Pb auflöst, was aber mit den mikr. Unterss. mit CHARPY nicht ganz übereinstimmt. — e) *Legierungen des Bleies mit Arsen.* Sie sind im allgemeinen leicht schmelzbar. Bis zu einem Gehalt von 15 Atom-% As sind sie weich, werden aber gegen 30 Atom-% As hart und spröde und weisen deutliche Krystallstruktur auf. Ihre EMKK. waren:

Kette: Pb | $^1/_1$-n. $Pb(NO_3)_2$ | $PbAs_x$.

Atom-% As	15	34	42	50	62	75	100
π_x in Millivolt . . .	0	—4	6,4	7,3	16,2	20,0	380,0.

Der Verlauf der Potentialkurve dieser Legierungen deutet darauf hin, daß sich

Pb in festem As auflöst. Dagegen liefert er keine Anhaltspunkte für die Existenz der von DESCAMPS (C. r. d. l'Acad. des sciences **86**. 1065) beschriebenen Verbb.: Pb_2As, PbAs und Pb_3As_4. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen neuerer Unterss. dieser Legierungen von SHEMTSCHUSHNY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 1283) und FRIEDRICH (Metallurgie **3**. 41; C. **1906**. I. 1147) überein. — Im allgemeinen folgt aus den Unterss. des Vfs., daß Pb mit As, Sb und Bi keine Atomverbb., dagegen aber feste Lsgg. bildet.

Legierungen des Zinns mit den Metallen der Eisengruppe. Diese Legierungen wurden bis jetzt systematisch noch nicht untersucht. Vf. bestimmte ihre EMKK. in 1-n. KOH-Lsgg., in welchen Sn weniger edel als die schwer schmelzbaren Metalle Cr, Mn, Fe, Co u. Ni erscheint. — a) *Legierungen des Zinns mit Nickel.* Durch Zusätze kleiner Mengen von Sn zu Ni u. ebenso durch Zusätze von Ni zu Sn wird die Härte dieser Metalle bedeutend erhöht. Dies erklärt sich dadurch, daß Ni mit Sn eine Verb. von rosavioletter Farbe SnNi bildet, die sehr spröde ist. Die EMKK. dieser Legierungen bestimmte Vf. in drei Elektrolyten, nämlich $SnCl_2$, $^1/_1$-n. H_2SO_4-Lsg. und $^1/_1$-n. KOH-Lsg. und bekam dabei folgende Werte:

Kette: a) Sn | $SnCl_2$ | $SnNi_x$. — b) Sn | $^1/_1$-n. H_2SO_4 | $SnNi_x$. — c) Sn | $^1/_1$-n. KOH | $SnNi_x$.

Atom-% Ni	12	20	23	34	45	47	48	50	52
a) π_x in Millivolt . .	0	0	—	0	2	—	3	1	20
b) π_x in Millivolt . .	—6	—1	—2	0	6	4	13	6	22
c) π_x in Millivolt . .	2	13	8	27	29	20	30	16	114
Atom-% Ni	52,8	55,2	56,3	63	65	75	80	87	100
a) π_x in Millivolt . .	46	280	325	280	258	216	211	196	222
b) π_x in Millivolt . .	54	370	420	360	280	260	281	280	385
c) π_x in Millivolt . .	157	370	460	440	—	500	(340)	448	465.

In allen drei Elektrolyten weisen Sn-Ni-Legierungen bei einem Gehalt von 50 Atom-% Ni einen plötzlichen Potentialsprung von 300—500 Millivolt auf, welcher auf die B. der Verb. SnNi hinweist. In $SnCl_2$- und H_2SO_4-Lsgg. tritt noch eine ganz merkwürdige, bis jetzt noch nicht beobachtete, Erscheinung hinzu, daß nämlich diese Verb. SnNi einen niedrigeren Potential als ihre beiden Komponenten aufweist. — Die von GUILLET ausgesprochene Vermutung von der Existenz einer Verb. $SnNi_2$ wird vom Vf. als unbegründet bezeichnet. — b) *Die Legierungen des Zinns mit Kobalt* verhielten sich ganz analog den vorgehenden. Ihre EMKK. betrugen:

Kette: a) Sn | $^1/_1$-n. H_2SO_4 | $SnCo_x$. — b) Sn | $^1/_1$-n. KOH | $SnCo_x$.

Atom-% Co	20	35	40	45	49,6	51	52
a) π_x in Millivolt . . .	8	7	4	29	114	—	200
b) π_x in Millivolt . .	6	10	17	31	46	300	435
Atom-% Co	53,1	56	60	65	75	80	100
a) π_x in Millivolt . .	214	365	294	—	191	179	142
b) π_x in Millivolt . .	405	—	345	305	—	280	360.

Der bei 50 Atom-% Co auftretende Potentialsprung weist auf das Zustandekommen der Verb. SnCo hin. Auch diese Verb. zeigt einen niedrigeren Potential als ihre beiden Komponenten (Minimum der Potentialkurve). — c) *Legierungen des Zinns mit Mangan*: Die physikalischen Eigenschaften dieser Legierungen verändern sich vielfach mit steigendem Gehalt von Mn. Bis zu 30—40 Atom-% Mn sind sie nämlich weiß u. weich, gegen 50 Atom-% Mn werden aber hart u. zugleich porös.

Bei weiterer Steigung des Mn-Gehaltes werden sie spröde und ihre Sprödigkeit erreicht bei 66 At.-% Mn ein Maximum. Dabei zeigt die betreffende Legierung ein erdiges Aussehen und zerfällt in Pulver beim Feilen. Gegen 75 At.-% Mn werden die Legierungen krystallinisch, hart und spröde. Ihre EMKK. betrugen:

Kette: Sn | $^1/_1$-n. KOH | $SnMn_x$.

Atom-% Mn:	20	33	50	55	63	65	66	68	73
π_x in Millivolt:	—10	—4	—4	16	37	33	51	46	44
Atom-% Mn:	75,5	75,6	77	78	80	84	86	90	100
π_x in Millivolt:	755	720	890	875	885	865	885	935	930

Die Potentialkurve dieser Legierungen weist bei 50 Atom-% Mn einen undeutlichen Sprung, welcher wahrscheinlich durch das Auftreten einer Verb. SnMn (?) bedingt ist. Weiter bei 75 Atom-% Mn tritt ein außerordentlich scharfer Potentialsprung von ca. 840 Millivolt auf, welcher die Verb. $SnMn_3$ kennzeichnet. — d) *Legierungen des Zinns mit Eisen.* Sie sind verhältnismäßig weich und gegen 80 Atom-% Fe zeigen einen körnigen, krystallinischen Bruch. Ihre EMKK. betrugen:

Kette: Sn | $^1/_1$-n. KOH | $SnFe_x$

Atom-% Fe:	15	25	33	40	50	60	66	74	75
π_x in Millivolt:	—1	2	3	2	6	2	8	13	8
Atom-% Fe:	78,5	82	84	84,3	86	87	90	93	100
π_x in Millivolt:	20	325	358	360	325	365	330	550	445

Der Verlauf derselben, insbesondere das Auftreten des plötzlichen Potentialsprunges gegen 80 Atom-% Fe ist beweisend für die B. der Verb. $SnFe_4$. — e) *Legierungen des Zinns mit Chrom* sind im allgemeinen sehr weich, dem Sn auffallend ähnlich. Erst bei sehr hohem Gehalt an Cr (gegen 90 Atom-%) werden sie hart u. spröde. Sie wiesen folgende EMKK. auf:

Kette: Sn | $^1/_1$-n. KOH | $SnCr_x$.

Atom-% Cr:	20	25	33	50	67	75	90	95,8	100
π_x in Millivolt:	—16	—2	—1	—1	—4	—3	—4	10	302

Der Verlauf derselben deutet darauf hin, daß Sn mit Cr weder chemische Verbb. noch feste Lsgg. bildet.

Allgemeine Schlußfolgerungen: Auf Grund der Unterss. der EMKK. der Legierungen von ca. 60 Metallpaaren, die nur teilweise veröffentlicht wurden, kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die Methode der Potentialmessungen bei richtiger Handhabung ein schätzbares und vollkommen zuversichtiges Hilfsmittel zur Aufklärung der Natur metallischer Legierungen bietet. Im speziellen, auf Grund der geschilderten Messungen, schließt Vf., daß die Tendenz, intermetallische Atomverbb. zu bilden, bei den verschiedensten Metallen stark entwickelt ist. Die Zus. dieser Atomverbb. entspricht meistenteils den üblichen Typen. Dabei verbinden sich die Metalle der ersten 3 Gruppen des periodischen Systems mit den Metallen der 6., 5. und teilweise auch der 4. Gruppe nach den Typen der entsprechenden Wasserstoffverbb. Dagegen die Atomverbb. der typischen Metalle untereinander, wie dies an den Legierungen der Bronze- u. Messinggruppe zu sehen war, widersprechen öfters den üblichen Anschauungen über die Wertigkeit dieser Metalle. Die Metallide des P, As, Sb, Se u. Te bilden ein natürliches Zwischenglied zwischen den eigentlichen Metallverbb. und ihren Sulfiden und Oxyden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39.** 869—97. 26/10. 1907. Petersburg. Lab. d. Polytechn.) V. ZAWIDZKI.

A. Ssaposhnikow u. J. Kaniewski, *Härte und Mikrostruktur der Legierungen*

des Bleies mit Antimon. Vff. hatten die Härte der betreffenden Legierungen nach dem BRINELLschen Verf. bestimmt, indem sie eine Stahlkugel von 10 mm Durchmesser durch ein Gewicht von 100 kg in dieselben hineindrückten. Auf diese Weise erhielten sie folgende Härtewerte, ausgedrückt in Kilogrammen pro Quadratmillimeter:

% Sb:	0	2	4	6	8,3	10,4	12	13
Härte:	4,31	6,36	8,00	10,60	12,05	13,25	15,90	17,70
% Sb:	14	17	20	45	74,3	82,3	100	—
Härte:	15,90	13,25	15,90	18,75	21,20	27,60	39,80	—

Aus dem Vergleich dieser Zahlenwerte mit dem von ROLLAND GOSSELIN bestimmten Erstarrungsdiagramm dieser Legierungen ergibt sich, daß die eutektische Legierung (13% Sb) ein relatives Maximum der Härte aufweist. Ebenso zeigt dieselbe Legierung nach den Unterss. von CHARPY auch ein relatives Maximum des Kompressionswiderstandes. Auch zeigte sich die eutektische Legierung Härtungsfähig.

Die Mikrostruktur der betreffenden Legierungen entspricht vollkommen ihrem Erstarrungsdiagramm. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 901—7. 26/10. 1907. Petersburg. Lab. d. Artillerieakad.) v. ZAWIDZKI.

A. Ssaposhnikow u. M. Ssacharow, *Härte und Mikrostruktur der Legierungen des Cadmiums mit Zink.* Das besondere Verhalten der eutektischen Legierung der PbSb-Legierungen (siehe vorsteh. Ref.) veranlaßte die Vff. auch Legierungen anderer Metalle in dieser Hinsicht zu untersuchen. Zu dem Zwecke hatten sie nach dem BRINELLschen Verf. die Härte der CdZn-Legierungen bestimmt, indem sie in dieselben eine Stahlkugel von 10 mm Durchmesser durch den Druck von 500 kg hineinpreßten. Die erhaltenen Härtegrade, ausgedrückt in Kilogrammen pro Quadratmillimeter, waren folgende:

% Zn:	0	10	12,5	17,2	17,6	20	24,4	30	40
Härte:	15,9	31,5	33,0	36,8	38,8	34,5	32,2	27,2	31,2
% Zn:	50	60	70	79	80	81	82,2	90	100
Härte:	35,0	34,0	34,5	43,0	52,0	46	39,0	39,0	35,0

Auch in diesem Falle zeigte die eutektische Legierung (17,6% Zn) ein scharf ausgeprägtes Härtemaximum. Außerdem wurde aber noch ein zweites absolutes Härtemaximum bei der Legierung mit 80% Zn beobachtet, die sich aber weder durch ihr thermometrisches noch mkr. Verhalten irgendwie von den übrigen Legierungen unterscheidet. — Für die Elastizitätsgrenze derselben Legierungen, ausgedrückt in kg pro cm², wurden folgende Werte ermittelt:

% Zn:	0	3	10	17,2	20	30
Elastizitätsgrenze:	245	688	747	840	866	742
% Zn:	50	60	70	80	90	100
Elastizitätsgrenze:	778	750	775	745	698	750

Dieselben weisen in der Gegend des Eutektikums ebenfalls ein (absolutes) Maximum auf. Die mkr. Unterss. lieferten Anzeichen dafür, daß sich in der Gegend von 93—95% Zn feste Lsgg. bilden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 907—14. 26/10. 1907. Petersburg. Chem. Lab. d. Artillerieakad.) v. ZAWIDZKI.

N. Konstantinow, *Über die Legierungen des Kobalts mit Kupfer.* Systematisch

wurden diese Legierungen erst von REICHARDT (Ann. der Physik [4] **6.** 832) und nur in Bezug auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Die von REICHARDT bestimmte Leitfähigkeitskurve derselben besteht aus drei sich schneidenden geraden Linien, deren Schnittpunkte dem Auftreten zweier Arten von Mischkrystallen entsprechen. Vf. hatte die Erstarrungstemperaturen u. die Mikrostruktur dieser Legierungen untersucht. Das von ihm ermittelte Erstarrungsdiagram (s. Fig. 4) besteht aus vier besonderen Kurvenästen: AB, BC, CD und CE. Längs AB scheiden sich aus der Schmelze feste Lsgg. von Co in Cu aus. In *B* erreichen sie den maximalen Gehalt von 6,5 At.-% Co, u. treten neben ihnen die Co-reicheren Mischkrystalle von der durch Punkt *F* angezeigten Zus. auf. Von *B* an steigt die Erstarrungskurve bis *C* hinauf, in welchem Punkte ein Zerfall der Schmelze in zwei koexistente fl. Phasen stattfindet. Der weitere Verlauf der Erstarrungskurve von *D* nach *E* weist darauf hin, daß auch Cu in festem Co bis zu einem Maximalgehalt von 15 At.-% Cu l. ist. Die B. fester Lsgg. in den Konzentrationsintervallen AC u. DE wurde durch die Unterss. der Mikrostruktur der entsprechenden Legierungen vollkommen bestätigt. Dagegen trat die Schichtenbildung in dem Konzentrationsintervall CD nur auf Schliffen solcher Legierungen deutlich hervor, denen man kleine Mengen von Kohlenstoff zugesetzt hat. Die Ergebnisse der REICHARDTschen Unterss. wurden also im allgemeinen bestätigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39.** 771—77. 1/10. 1907. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) v. ZAWIDZKI.

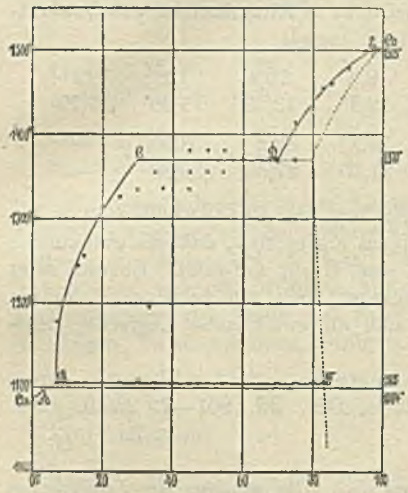


Fig. 4.

Organische Chemie.

M. Tiffeneau, *Die strukturellen Umlagerungen in der organischen Chemie.* Vf. versteht unter dieser Bezeichnung solche Umlagerungen, welche durch Wanderungen von Kohlenstoffradikalen hervorgerufen werden und infolgedessen Veränderungen des ursprünglichen Kohlenstoffskelettes bedingen. Eingeteilt werden diese Umlagerungen in 2 Gruppen, je nachdem ob der sich umlagernde Körper im Laufe der die Wanderung bedingenden Rk. seine Formel ändert oder nicht. Man unterscheidet daher Kohlenstoffwanderungen in beständigen und unbeständigen Molekülen.

I. Wanderungen in beständigen Molekülen. Diese Wanderungen werden durch die Notwendigkeit des Überganges in eine beständigere Form hervorgerufen. 1. Umwandlung der ungesättigten Verbb. in gesättigte: Carbylamine in primäre Amine (NEF), Äthoxystyrol in Phenylbutanon (CLAISEN). 2. Umwandlung des Oxydsauerstoffs in Ketonsauerstoff: Tetrasubstituierte Äthylenoxyde in Pinakoline, Benzilumlagerung. 3. Umwandlung der sekundären oder tertiären aromatischen Amine in primäre oder sekundäre Amine: Übergang des Methylanilins in p-Toluidin, der N-Alkyl- und N-Acidylpyrrole in C-Alkyl- und C-Acidylpyrrole, des Phenylhydroxylamins in p-Aminophenol; Benzidinumlagerung etc.

II. Kohlenstoffwanderungen in unbeständigen Molekülen. Der Mechanismus dieser Wanderungen ist wegen der Unbeständigkeit des Moleküls schwer verständlich. Vf. stellt sich vor, daß die Rk. an einem oder mehreren Elementen des Moleküls gewisse Substituenten losreißt: die so in Freiheit gesetzten Valenzen können demnach nur noch durch einen intramolekularen Austausch abgesättigt werden.

1. Kohlenstoffwanderung durch Freimachung von 2 Valenzen an demselben Element (Kohlenstoff oder Stickstoff): Kohlenstoff: a) Freimachung durch Austritt von Halogenwasserstoff: Umwandlung des a. Diphenylchloräthylens in Tolan (BATTENBERG), des Methyl-ω-bromstyrols in Phenylallylen (TIFFENEAU), des a. Diphenylchloräthans in Stilben (HEPP), des Bromderivates des Pinakolinalkohols in Tetramethyläthylen (COUTURIER). — b) Freimachung durch Austritt von W.: Vf. bezeichnet diesen Vorgang mit *Retropinakolinumlagerung*, weil hier eine Rückkehr zum s. Typus vorliegt, während die Pinakolinumlagerung zum a. Typus führt: von dieser Art wäre die Umwandlung des Pinakolinalkohols in Tetramethyläthylen durch Wasseraustritt (DELACRE), diejenige der Phenyloxypivalinsäureester (BLAISE und COURTOT) durch Wanderung des Carboxyls:

$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOR \longrightarrow C_6H_5\cdot \underset{\|}{C}\cdot C(CH_3)_2\cdot COOR \longrightarrow C_6H_5\cdot C(COOR){:}C(CH_3)_2,$$

oder diejenige der Oxypivalinsäureester (BLAISE und COURTOT) durch Wanderung einer Methylgruppe. — Stickstoff. a) Freimachung durch Austritt von Halogenwasserstoff, W. oder 2 N: HOFMANN-STIEGLITZsche u. BECKMANNsche Umlagerungen.

2. Kohlenstoffwanderungen durch Freimachung von 2 Valenzen an 2 benachbarten oder entfernten Elementen. Tetrasubstituierte Typen: Notwendige Wanderungen. a) Pinakolinumlagerungen, b) Umlagerungen in der Campherreihe. — Nicht tetrasubstituierte Typen: Wanderungen, welche nicht aus strukturellen Gründen notwendig sind: a) AUWERSsche Umlagerungen. b) Umlagerungen der Phenylgruppe: Übergang der aromatischen α-Glykole oder Halohydrine in die korrespondierenden Aldehyde oder Ketone durch Austritt von 1 Mol. W. oder Halogenwasserstoff (TIFFENEAU), Umlagerung des Hydrobenzoins (BREUER und ZINCKE) oder dessen Homologen (TIFFENEAU und DORLENCOURT). — Vf. hat außerdem nachgewiesen, daß diese Umlagerungen einzig und allein durch die Wanderung eines aromatischen Radikals hervorgerufen werden, und daß dieselben nur dann stattfinden, wenn die ursprüngliche Verb. in der Nachbarschaft des wandernden Radikals eine OH-Gruppe enthält, welche im Laufe der Rk. nicht abgespalten wird, wie dies bei den Halohydrinen der Formel:

$$R\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CHJ\cdot R' - HJ = R\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot R',$$

oder beim Hydrobenzoin oder auch bei gewissen trisubstituierten Glykolen:

$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot C_6H_5 - H_2O = CHO\cdot CH(C_6H_5)_2$$

der Fall ist.

In bezug auf den Mechanismus teilt also Vf. die Strukturwanderungen in 2 Klassen ein: in die erste (Wanderungen in den beständigen Molekülen) gehören alle Fälle, wo die Wanderung sich ohne Anlagerung oder Abspaltung vollzieht und zu einem Körper von gleicher prozentualer Zus. wie diejenige des Ausgangsprod. führt. Zur zweiten Klasse (Wanderung in den unbeständigen Molekülen) rechnet Vf. diejenigen Fälle, in denen die Umlagerung durch eine Abspaltung hervorgerufen wird; er nimmt an, daß die Abspaltung der Wanderung vorausgeht, und daß infolgedessen die umlagernde Rk. zwei wahrscheinlich gleichzeitig ver-

laufende Phasen umfaßt, eine Anfangsphase der Desaturation und eine Endphase der Reorganisation. (Revue générale des Sciences pures et appliquées **18**. 583—94. 30/7. 1907; Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

F. M. Jaeger, *Ein Beitrag zur Theorie von Barlow und Pope.* Die Theorie von BARLOW u. POPE (Trans. of Chem. Soc. **89**. 1675; C. **1907**. II. 1050), welche den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution der festen Körper und ihren Krystallformen abzuleiten versucht auf Grund der sterischen Verhältnisse der jene zusammensetzenden Atome und Radikale, indem sie die Volumina der Wirkungssphären der einzelnen Atome in jeder chemischen Verb. proportional deren Valenzzahl setzt, sagt auch bestimmte Formanalogien voraus für den Fall, daß die einander vertretenden Radikale sich um eine paare Zahl von Valenzeinheiten unterscheiden. Vf. bestätigt jetzt die auf Grund der Theorie von POPE vorausgesagte Formanalogie zwischen Saccharin und Phthalimid, bei denen die Substitution von SO_2 durch CO keine merkliche Abänderung der krystallographischen Molekularanordnung zur Folge haben durfte. — *Phthalimid*, kleine, sehr stark lichtbrechende, farblose, stark glänzende, monoklin-prismatische Nädelchen, 1,4913 : 1 : 0,4967, β = 91° 18²/₃′. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {100}. Das Saccharin hat 1,3565 : 1 : 0,4298, β = 94° 3′. (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 61—64. 12/11. 1907. Zaandam.) ETZOLD.

A. Mailhe, *Über die neue Hydrogenationsmethode mittels fein zerteilter Metalle.* Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit zeigt Vf., wie die H-Anlagerung nach SABATIER und SENDERENS ausgeführt wird, wie die Apparate beschaffen sind, und die fein verteilten Metalle gewonnen werden. Ferner weist er auf die Vorsichtsmaßregeln hin, die zur Verhütung des Absterbens des „Metallfermentes" zu beachten sind; dieselben bestehen vor allem in der Verwendung von völlig reinem H und Ni und sorgfältigem Ausschluß von Halogen. Im zweiten Teil der Arbeit teilt Vf. die bei der Hydrierung ungesättigter acyclischer und cyclischer Moleküle von *organischen Verbindungen* durch einfache Anlagerung von H gewonnenen Resultate mit. Über das Verf. selbst und die mit demselben erzielten Ergebnisse ist, soweit dieselben in der vorliegenden Abhandlung besprochen werden, im C. bereits a. a. O. eingehend berichtet worden. Erwähnt sei noch, daß nach neueren, bisher noch nicht veröffentlichten Verss. sich auch *Allylalkohol* durch H-Anlagerung bei 130—150° unter B. von *Propanol* und *Propanal* sättigt; letztere Verb. entsteht infolge einer geringen Umlagerung von H im Propenol. Den Schluß der Arbeit bildet ein zusammenfassender Bericht über die verschiedenen Anwendungsformen der Rk. von SABATIER, über die im C. bereits a. a. O. berichtet worden ist. (Chem.-Ztg. **31**. 1083—84. 30/10. 1096—98. 2/11. 1117—18. 9/11. 1146—47. 16/11. 1158—60. 20/11. 1907. Toulouse.) DÜSTERBEHN.

Wl. Ipatjew und **W. Sdzitowecki**, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. — Katalytische Isomerisation der Butylene. XII.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 897—901. — C. **1907**. II. 133.) LUTZ.

E. Orlow, *Über die Umwandlung des Methylalkohols in Formaldehyd und die Darstellung des Formalins* (I.). Der Vf. hat diese Umwandlung nach dem Kontaktverfahren studiert und eine Reihe von Verss. mit verschiedenen Katalysatoren, wie Kupfer, Platin, die niederen Vanadinoxyde, Koks mit frisch reduziertem Kupfer durchsetzt etc., vorgenommen. Durch Methylalkohol von verschiedenem Prozentgehalt wurde bei verschiedenen Temperaturen ein Luftstrom geleitet, dessen Menge durch eine Gasuhr gemessen wurde. Das Gemisch aus Luft und CH_3OH wurde über den Katalysator bei 30—45° in einigen Fällen auch bei höheren Temperaturen,

geleitet. Die besten Resultate konnten erhalten werden, wenn die Luftmenge 2,33—2,66 l pro Minute betrug. Der Methylalkohol ist am besten so weit anzuwärmen, daß pro Liter durchgeleiteter Luft etwa 0,5—0,8 g CH_3OH mitgenommen werden. In den ausströmenden Gasen fand man neben CO_2 und CO, manchmal Sauerstoff, häufig Wasserstoff. — Auf Grund der Gasanalyse erscheint die Umwandlung von CH_3OH in CH_2O nicht mehr als einfache Oxydationsreaktion. Sie ist vielmehr komplizierter Natur, indem einige Rkk. nebeneinander vor sich gehen:

$$\text{I. } CH_3OH = CH_2O + H_2;\quad H_2 + O = H_2O;$$
$$\text{II. } CH_2O = CO + H_2;\quad H_2 + O = H_2O;\quad CO + O = CO_2.$$

Berechnet man die Mengen CO_2, CO und CH_2O auf CH_3OH, so erhält man die Konstante der anfänglichen Zers. k_1, welche für Kupfer meistens zwischen 0,5 u. 0,6 liegt; für Vanadiumoxyde ist sie 0,5, für Pt größer als 0,5. Berechnet man CH_2O auf CH_3OH, so erhält man eine zweite Konstante k_2, welche die Ausbeute an CH_2O charakterisiert. Die Differenz k_1-k_2 gibt den Betriebsverlust an. Die Größe k_1 hängt nicht vom Prozentgehalt des CH_3OH ab, sondern nur von der Natur und Schichtenlänge der Kontaktsubstanz, von ihrer Temperatur und von der Bewegungsgeschwindigkeit des Gemisches von CH_3OH u. Luft. Auch der Prozentgehalt der Luft an CH_3OH ist von Bedeutung; man darf ihn nicht zu sehr vergrößern, sondern hat ihn in den oben bezeichneten Grenzen zu halten. — Der Betriebsverlust hängt gleichfalls von der Natur der Kontaktsubstanz, ihrer Temperatur und Schichtenlänge ab; ebenso ist die Durchgangsgeschwindigkeit des Gas-Dampfgemisches von Einfluß. Der Maximalwert ist 0,26—0,25. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 855—68. 30/10. [8/3.] 1907. Kostroma. Lab. d. Techn. Schule.)
LUTZ.

G. Prunier, *Beitrag zur Kenntnis der Esterifizierung der Phosphorsäure durch Glycerin. Theoretische und praktische Betrachtungen über das Calciumglycerophosphat und über einige andere, neuere Metallglycerophosphate.* Vf. berichtet im Auszug (zum Teil nur Inhaltsangabe) über seine Esterifizierungsverss. mit 85- und 60%ig. H_3PO_4 und Glycerin von 30 und 28° Bé. bei 110, 130 und 150° unter n. und vermindertem Druck. Unter vermindertem Druck ist die Esterifizierungsgrenze für die 60- und 85%ig. H_3PO_4 bei 110, 130 und 150° nahezu die gleiche (etwa 80%), dagegen wächst die Esterifizierungsgeschwindigkeit beträchtlich mit der Temperatur von 24 Stdn. bei 110° auf 12 Stdn. bei 130° und auf 8 Stdn. bei 150°. Die Esterifizierungsgeschwindigkeit nimmt unter n. Druck ebenfalls mit steigender Temperatur zu, dagegen nehmen die Esterifizierungsgrenzen ab; so sinkt diese Grenze für 85%ig. H_3PO_4 und Glycerin von 30° Bé. von 75,8% bei 110° auf 60,9% bei 130° und auf 49,4% bei 150°, bezw. für 60%ig. H_3PO_4 und Glycerin von 28° Bé. von 78 auf 66,4 und 61,9%. Bei den raschen Esterifizierungen, also bei höherer Temperatur und vermindertem Druck oder großer Verdampfungsoberfläche, ist der Diester das Hauptprod. der Rk., während der Monoester hauptsächlich bei der langsamen Esterifizierung und der Triester vor allem bei sehr hoher Temperatur entsteht. Zum Schluß teilt Vf. ein Verf. zur technischen Gewinnung von Calciumglycerophosphat und eine Methode zur Darst. von Mercuro- und Mercuriglycerophosphat mit. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1046—48. 20/10.—5/11. 1907.)
DÜSTERBEHN.

I. Bewad, *Über die Einwirkung von Alkylzinkjodiden und Alkylmagnesiumjodiden auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 947—73. — C. **1907**. II. 681.)
LUTZ.

Paul Abelmann, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Tiglinaldehyd.* Läßt man $CH_3 \cdot MgBr$ 24 Stdn. auf eine äth. Tiglinaldehydlsg.

reagieren und zers. dann mit Eis + verd. H_2SO_4, so erhält man das *Methyl-3-penten-2-ol-4*, $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, als bewegliche, stark und etwas stechend riechende Fl. vom Kp. 139—141°. — Bei 7-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 140—145° bildet sich das *Acetat*, $C_8H_{14}O_2$, als angenehm süßlich riechende Fl. vom Kp. 153—155°. — *Methyl-3-hexen-2-ol-4*, $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Tiglinaldehyd und $C_2H_5 \cdot MgBr$; stechend riechende Fl.; Kp_{30}. 95°, Kp_{760}. 154 bis 155°. — *Acetat*, $C_9H_{16}O_2$. Angenehm süßlich riechende Fl.; Kp. 167—170°. — *Dimethyl-2,6-octen-6-ol-5*, $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus Tiglinaldehyd und Isoamylmagnesiumbromid; nicht unangenehm riechende Fl. vom Kp. 202—204°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4589—90. 23/11. [12/11.] 1907. München. Chem. Lab. von BENDER und HOBEIN.) STELZNER.

Heinrich Goldschmidt u. **Olaf Udby**, *Über Esterbildung*. Die Verss. GOLDSCHMIDT u. SUNDES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 711; C. **1906**. I. 1088) werden in völlig wasserfreiem A. und in A.-W.-Gemischen von bekanntem W.-Gehalt fortgesetzt. Wie namentlich aus den eingehenden Verss. KAILANS (Monatshefte f. Chemie **27**. 543 u. **28**. 115; C. **1906**. II. 777 u. **1907**. I. 1323) hervorgeht, ist die Gleichung einer Rk. erster Ordnung für die Esterbildung nicht streng giltig, es muß der Einfluß des W. berücksichtigt werden. Die Katalyse der Esterbildung durch Wasserstoffion läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß entweder 1. $H^{\cdot}$ sich an die zu veresternde S., oder 2. an den A. zu einem komplexen Ion anlagert, nach erfolgter Umsetzung wieder frei wird u. wieder das Zwischenprod. bildet etc. Zwischen den Möglichkeiten 1. und 2. läßt sich entscheiden, wenn man die Wrkg. des Zusatzes kleiner Mengen W. untersucht. Wie Vf. zeigt, gelangt man im Fall der Annahme 1.: B. eines komplexen Ions Säure-$H^{\cdot}$ zu einer Geschwindigkeitsgleichung, die verlangt, daß in gleichen Zeiten gleichviel umgesetzt wird, unabhängig von der Konzentration a der zu veresternden S. Das ist nach den Verss. KAILANS und des Vfs. nicht der Fall; es wird umsomehr umgesetzt, je kleiner a ist. — Dagegen stimmt mit der Erfahrung die Gleichung überein, die man erhält, wenn man 2. annimmt, daß das Wasserstoffion sich an den A. lagert. Diese sehr komplizierte Gleichung geht mit gewissen Vernachlässigungen in die Näherungsgleichung: $k\varkappa brct = (n + r - a)\, lu \frac{a}{a-x}\, x$ über. Darin bedeuten a, c, n die Anfangskonzentrationen von Estersäure, Katalysator u. W., b die (konstante) Konzentration des A., x die nach der Zeit t vorhandene Ester, resp. W.-Konzentration, $\varkappa$ die Gleichgewichtskonstante zwischen dem komplexen Ion, der als Katalysator fungierenden S. und der Estersäure, r die hydrolytische Konstante des komplexen Ions. r ergibt sich aus Verss. über die Veresterung verschiedener SS. gleich groß, und zwar zu $r = 0{,}15$. Für $\varkappa b$ wird versuchsweise der Dissoziationsgrad, also für 0,05—0,1 n. HCl-Lsgg. 0,45, für Sulfosalicylsäure 0,35 eingesetzt. $k\varkappa br$ läßt sich zu einer Konstanten K zusammenfassen.

Die Esterifikationsverss. zeigen, daß die obige Gleichung annähernd gilt. Es wird die Esterbildung von *Alkohol* mit folgenden SS. (mit HCl als Katalysator) untersucht (die angegebenen k-Werte sind die auf wasserfreien A. und 0,1 n. HCl extrapolierten Konstanten): *Essigsäure* k_1 2,179, *Propionsäure* k_1 1,544, *n-Buttersäure* k_1 0,764, *Monochloressigsäure* k_1 1,431, *Dichloressigsäure* k_1 0,179, *Phenylessigsäure* 0,902, *Benzoesäure* 0,007, *Trichloressigsäure* 0,0209. Die drei erstgenannten SS. wurden auch mit Sulfocyansäure als Katalysator untersucht. Im allgemeinen sind (mit Ausnahme der Verss. mit Dichloressigsäure und Trichloressigsäure) die Werte Kc befriedigend konstant. In völlig wasserfreiem A. sind, wie auch KAILAN gezeigt hat, die k-Werte abhängig von der Konzentration der HCl; die Geschwindigkeitskonstante ist nur definiert, wenn auch die HCl-Konzentration angegeben ist.

Während im allgemeinen die obige Gleichung die Resultate gut wiedergibt, zeigen sich folgende Abweichungen: Für $n = 0,8$ und $c = 0,5$ ergeben sich bei *Phenylessigsäure, Essigsäure* und *Buttersäure* viel zu große k-Werte: Offenbar gilt die Gleichung nur in beschränktem Konzentrationsintervall und für $n < 0,8$; bei größeren n-Werten sind die berechneten Geschwindigkeiten zu klein. Ferner zeigt sich in den Verss. wo $n = 0$, $c < 0,05$ ist, ein deutliches Abfallen der Konstanten. Diese Abweichung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in der Gleichung die Änderung des Dissoziationsgrades des Katalysators mit zunehmendem W.-Gehalt nicht berücksichtigt ist.

Die Grundannahme, die B. eines komplexen Ions aus dem Alkohol und dem Wasserstoffion ist offenbar richtig; genaue Übereinstimmung der Verss. mit der Theorie wird man aber erst erwarten können, wenn es gelingt, eine Gleichung abzuleiten, die sämtliche Gleichgewichte, die hier zwischen den Bestandteilen: C_2H_6O, H_2O, HCl, (C_2H_6O,HCl), (H_2O,HCl), $H^{\cdot}$, Cl', $(C_2H_6O,H)^{\cdot}$ und $(H_2O,H)^{\cdot}$ in Betracht kommen, berücksichtigt. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 728—55. 8/10. 1907. Christiania. Univ.-Lab.) BRILL.

C. Harries u. Ludwig Tank, *Über die Destillation des azelainsauren Calciums und die Bildung des Azelaons.* Gelegentlich der Unters. über die Stabilität der verschiedenen Ringsysteme gegen Ozon (HARRIES, NERESHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 28. 46; C. **1906**. II. 1422) sollte das Cycloocten aus *Azelaon* dargestellt werden; für die Gewinnung des letzteren wurde die von DERLON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1957; C. **98**. II. 758), sowie von MARKOWNIKOW (LIEBIGS Ann. **307**. 375; C. **99**. II. 417) angegebene Methode der trockenen Dest. des azelainsauren Ca benutzt. Es ließ sich nun nachweisen, daß das nach diesem Verf. gewonnene Destillationsprod. nur in sehr geringer Menge Cyclooctanon enthielt, dessen Eigenschaften durch die Unters. von WALLACH (LIEBIGS Ann. **353**. 327; C. **1907**. II. 237) bekannt geworden sind, und im wesentlichen aus einem Gemisch von Ketonen bestand, die dem Cyclooctanon isomer u. aus diesem wahrscheinlich durch Umlagerung bei hoher Temperatur entstanden sind. Die entsprechende Beobachtung wurde von WILLSTÄTTER u. KAMETAKA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3876; C. **1907**. II. 1692) bei der trockenen Dest. des sebacinsauren Ca gemacht. Es ist ferner auf Beziehungen zwischen dem Verhalten des Cyclooctanons und dem des Kautschuks hinzuweisen, der wahrscheinlich den Achtring besitzt und bei der trockenen Dest. Prodd. liefert, die durch seine Umlagerung entstanden sind.

Experimenteller Teil. Nach dem von HARRIES und TÜRK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3732; C. **1907**. I. 24) angegebenen Verf. wurde aus 3 kg Ölsäure über ihr Ozonid 1 kg *Azelainsäure* gewonnen. Das aus dieser S. mittels $CaCO_3$ dargestellte Ca-Salz wurde in Portionen von 5—10 g dest. Das Rohdest. gab nach dem Ausschütteln mit Ä. und $NaHCO_3$ beim Fraktionieren unter vermindertem Druck eine Hauptfraktion vom Kp_{12}. 55—135°. Diese ließ sich in 7 Unterfraktionen zerlegen, welche unter Verwerfung der niedrigst sd. (Kp_{12}. bis 50°) und der höchst sd. (Kp_{12}. 100—110°) in die Semicarbazone übergeführt wurden. Die sechste Fraktion (Kp_{12}. 95—100°) lieferte kein festes Prod.; die aus den übrigen Fraktionen gewonnenen Semicarbazone zeigten alle sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und einen sehr ähnlichen F. In der Annahme, daß sie sämtlich demselben Keton angehörten, wurden sie vereinigt und aus ihnen nach dem Umkrystallisieren und Reinigen das Keton regeneriert. Dies erwies sich aber nicht als einheitlich, sondern liefert bei der Dest. unter vermindertem Druck zwischen 60 u. 100° sechs Fraktionen. Demnach ist die von DERLON als Azelaonsemicarbazon vom F. 85° beschriebene Verb. ein Gemisch mehrerer Körper gewesen. Aus den sechs Fraktionen wurden wiederum die Semicarbazone dargestellt; sie zeigten, soweit in krystallinischem Zustande er-

halten, den F. 85—87,5° und fast die gleiche Löslichkeit. Die höchst sd. Fraktion (Kp_{12}. 87—110°) gab kein festes Semicarbazon. — Das aus der niedrigst sd. Fraktion (Kp_{10}. 60—62,5°) dargestellte Semicarbazon hatte die Zus. $C_9H_{17}ON_3$, also entsprechend der Angabe von DERLON die gleiche wie das Azelaonsemicarbazon. Die Verbb. aus den anderen Fraktionen gaben fast die gleichen Zahlen. — Um über die Natur der einzelnen Fraktionen Aufschluß zu erhalten, wurden ihr Lichtbrechungsvermögen und ihr Verhalten bei der Oxydation untersucht. Aus den Brechungsindices der einzelnen Fraktionen (Näheres s. Original) ergibt sich, daß die beiden niedrigst sd. Fraktionen (bis 67° bei 12 mm) hauptsächlich methylierte Cyclopentanone, die beiden folgenden (bis 80°) Cyclohexanone, die fünfte Fraktion (80—87°) Cycloheptanone und die letzte Cyclooctanon enthielten. Auch die Siedepunkte entsprechen dieser Annahme. — Die Oxydationsverss. der einzelnen Fraktionen mittels HNO_3, bezw. Chromsäure lieferten keinen Anhalt für die Anwesenheit beträchtlicher Mengen Azelaon, da Korksäure unter den Oxydationsprodd. nicht nachgewiesen werden konnte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4555—59. 23/11. [5/11.] 1907. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

K. U. Lefèvre und **B. Tollens**, *Untersuchungen über die Glucuronsäure, ihre quantitative Bestimmung und ihre Farbenreaktionen.* Ebenso wie die *Pentosen* zerfällt auch die *Glucuronsäure*, angewandt als Anhydrid oder Lacton (*Glucuron*), beim Kochen mit HCl unter B. von *Furfurol*: $C_6H_8O_6 = C_5H_4O_2 + CO_2 + H_2O$, wobei sich jedoch gleichzeitig 1 Mol. CO_2 entwickelt. Zu ihrer *quantitativen Bestimmung* kann man demnach entweder das sich bildende Furfurol nach bekannter Methode als Phloroglucidderivat, oder aber die entweichende CO_2 durch Auffangen im Kaliapp. zur Wägung bringen. — Für die *Darst. dse Glucurons* diente das *Piuri* oder *Indischgelb*; dasselbe wurde fein zerrieben u. dann mit verd. HCl verrührt; 20 g des so erhaltenen, nur noch wenig verunreinigten Gemisches von *Euxanthinsäure* und etwas *Euxanthon* wurden dann mit 250 g W. und 2,5 g konz. H_2SO_4 1½ Stdn. im Autoklaven auf 135° erhitzt, das hellgelbe Filtrat mit $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert und zum Sirup eingedunstet; beim Schütteln und Erwärmen mit der 3—4-fachen Menge A. schied letzterer noch etwas Gummi ab, während der A. Krystalle hinterließ, die nach dem Umlösen aus W. unter Zusatz von Tierkohle rein weiß erschienen. — Beim Erwärmen mit HCl der D. 1,06 liefert das Glucuron viel weniger Furfurolphloroglucid als Arabinose oder gar Xylose, weil seine Zers. viel langsamer vor sich geht, u. dementsprechend erhebliche Mengen Furfurol sich in harzige, nicht flüchtige Derivate verwandeln. Es hat sich jedoch die Regelmäßigkeit herausgestellt, daß die aus dem Glucuron und ebenso den übrigen Glucuronsäureabkömmlingen, wie Euxanthinsäure, deren Mg-Salz und *urochloralsaurem Natrium*, tatsächlich erhaltene Menge Furfurolphloroglucid fast genau ⅓ der theoretisch zu erwartenden entspricht, so daß man die gefundene Gewichtsmenge des Phloroglucids nur mit 3 zu multiplizieren braucht, um das wirklich vorhandene Glucuron zu finden; die Abweichungen übersteigen dann nicht 1—1,5%. — Im (lufttrocknen) Piuri wurden auf diese Weise 43,1—46,7% Euxanthinsäure nachgewiesen. — Verss., die nach der obigen Gleichung sich aus dem Glucuron beim Kochen mit HCl der D. 1,06 entwickelnde Kohlensäure volumetrisch zu bestimmen, schlugen fehl. Die Substanzproben wurden deshalb mit 100 ccm S. in einem weithalsigen Kolben, in welchem ein gläserner Rückflußkühler mit innerem Kugelrohr eingehängt war, 3½ Stdn. gekocht, die entweichende Kohlensäure in 2 kleinen PELIGOTschen Röhren mit W. gewaschen, dann durch $CaCl_2$ getrocknet u. im Kaliapp. mit anschließendem Kalirohr aufgefangen; während der ganzen Dauer der Operation wurde ein Strom reiner Luft durch den App. gesaugt. Multipliziert man das gefundene Gewicht CO_2 mit 4, so ergibt sich recht genau das vorhanden ge-

wesene Quantum Glucuron. Beim Piuri fallen die Resultate jedoch um etwa 6% zu hoch aus, weil dieses kleine Mengen von Carbonaten und noch andere, beim Kochen mit HCl CO_2 liefernde Stoffe enthält. — Durch eine Kombination dieser beiden Methoden kann man die Glucuronsäure gleichzeitig mit Pentosen bestimmen. Die Quantität des in dem betreffenden Gemisch vorhandenen Glucurons findet man durch Multiplizieren der gefundenen Gramme CO_2 mit 4; von dem Furfurolphloroglucid zieht man die dem Glucuron korrespondierende Menge (d. h. $^1/_3$ des Glucurons) ab und berechnet dann mit Hilfe der KROEBERschen Tabelle aus der hierbei noch verbleibenden Gewichtsmenge Phloroglucid das entsprechende Quantum *Arabinose, Xylose, Pentosan etc.*

Farbenreaktionen der Glucuronsäure und der Pentosen. Die Empfindlichkeit der ALLEN-TOLLENSschen „*Orcinprobe*" läßt sich nach BIAL durch Zusatz von $FeCl_3$ steigern; erhitzt man 4 ccm einer mit 20 Tropfen Liq. ferri sesquichlor. versetzten Lsg. von 1 g Orcin in 500 ccm 30%ig. HCl zum Sieden, entfernt dann die Flamme und gibt einige Tropfen der zu prüfenden Fl. hinzu, so tritt bei Ggw. von Pentosen sehr rasch eine starke Grünfärbung auf, und die Lsg. zeigt dann 2 Spektralbanden, und zwar einen dunklen Streifen im Rot zwischen *B* und *C*, sowie einen anderen auf der Na-Linie. Die Angabe von BIAL, daß Glucuronsäure diese Farbenrkk. nicht zeigt, trifft nur bei sehr verd. Lsgg. u. bei der obigen Ausführungsart der Prüfung zu. Vergleichende Verss. mit l-Xylose, l-Arabinose u. Glucuron zeigten, daß es sich hier lediglich um zeitliche Unterschiede im Auftreten der Färbung handelt: die Xylose reagiert am raschesten, die Arabinose etwas langsamer, u. bei der durch SS. schwieriger spaltbaren Glucuronsäure wird die Färbung nur dann sichtbar, wenn man das Gemisch nach voraufgehendem Aufkochen noch einige Zeit in ein sd. Wasserbad stellt. Schwache Grünfärbungen zeigen sich noch, wenn nicht mehr als $^1/_{400}$ mg Xylose, $^1/_{200}$ mg Arabinose oder $^1/_{40}$ mg Glucuron vorhanden sind; die Spektralbänder treten jedoch erst bei größerer Konzentration auf. Im Gegensatz zum Orcin kann die „*Phloroglucinreaktion*" nicht durch Zugeben von $FeCl_3$ verstärkt werden; an Stelle der bei Abwesenheit von Eisen zu beobachtenden schön violettroten Färbung erhält man mit einer dem BIALschen Orcinreagens analog zusammengesetzten Phloroglucinlsg. eine mehr schmutzigrote Trübung, u. auch der jetzt auf der Na-Linie liegende Spektralstreifen ist weniger schön als der sonst rechts von der gleichen Linie sich zeigende „Pentosenstreifen".

Piuri enthielt im Mittel aus 6 Proben 1,39% N; von SS. wurden außer *Euxanthinsäure* und *Hippursäure*, in einem Falle *Benzoesäure*, in einem anderen aber eine S., $C_8H_8O_2$, nachgewiesen, die mit der *m-Toluylsäure* identisch zu sein scheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4513—23. 23/11. [24/10.] 1907; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 1097—1110. Göttingen. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

W. Alberda Van Ekenstein und **J. J. Blanksma**, *Beitrag zur Kenntnis der Zucker.* Aus den Blättern von Adonis vernalis wurde *l-Arabinose*, aus der Samenhaut von Sterculia foetida, aus den Buchweizenschalen (Polygonum fagopyrum) u. aus Binsen (Scirpus lacustris) wurde *l-Xylose* isoliert. Die Trennung eines Gemisches von *Ribonsäure und Arabonsäure*, wie es bei der Umsetzung von Arabonsäure mit Pyridin bei 130° erhalten wird, gelang durch fraktionierte Krystallisation ihrer Phenylhydrazide aus A. Die glänzenden Blättchen des *Arabonsäurephenylhydrazids* schm. bei 215°, die warzenförmigen Krystalle von *Ribonsäurephenylhydrazid* bei 164°. Kocht man das Ribonsäurephenylhydrazid mit Barytwasser, extrahiert das frei gewordene Phenylhydrazin mit Ä. und macht die Ribonsäure mit H_2SO_4 wieder frei, so krystallisiert aus der Lsg., durch Waschen mit Aceton völlig gereinigt, das *Ribonsäurelacton*, F. 80°, aus. Vf. beabsichtigen die Reduktion von Ribonsäure zu Ribose.

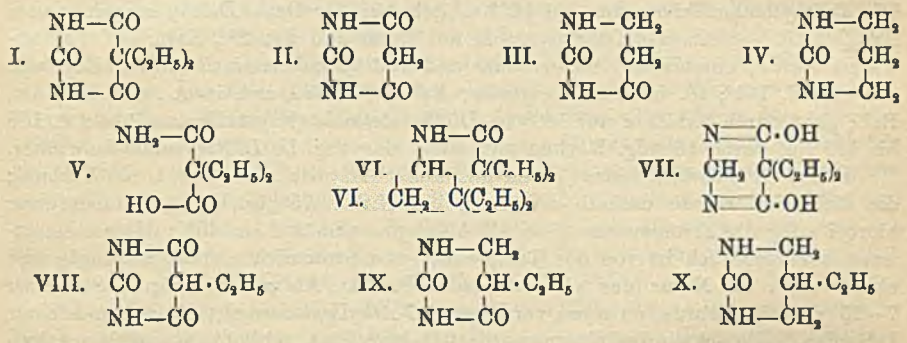
Aus der Lyxose wurden Methyl- und Benzyllyxoside dargestellt. 1 g Lyxose wurde 2 Stdn. in einem zugeschmolzenen Rohre im Wasserbad mit 4 ccm absol. CH_3OH, der $^1/_2$% HCl enthielt, erwärmt, dann wurde die HCl mit Pb-Carbonat entfernt, filtriert und eingedampft. Nach 8 Tagen entstanden aus dem Rückstand Krystalle von *Methyllyxosid*, aus trockenem Essigäther umkrystallisiert, F. 80°, $\alpha_D = +40,2°$, nicht reduzierend. *Benzyllyxosid* wurde aus 1 g Lyxose und 4 ccm Benzylalkohol durch Einleiten von HCl bis zur völligen Lsg. des Benzylalkohols und entsprechende Weiterbehandlung dargestellt u. in Krystallen erhalten, aus W. F. 144°, $\alpha_D = 80,5°$.

Die *Verwendung von Ca-Amalgam* anstatt Na-Amalgam bei der Reduktion bietet in der Zuckergruppe keinen Vorteil. Zur *Identifizierung von Zucksr* mit Glykosiden kann man neben Methyl-, Benzyl-, Diphenyl- u. β-Naphthylhydrazin auch *p-Nitrophenylhydrazin* verwenden. (Chemisch Weekblad 4. 743—48. 9/11. 1907.) LEIMB.

Otto Diels und **Felix Ochs**, *Über die Bromierung des Urethans.* Von reinem Brom wird *Urethan*, $NH_2 \cdot COOC_2H_5$, auch bei längerer Einw. kaum angegriffen; in alkal. Lsg. substituiert dagegen das Halogen die H-Atome der NH_2-Gruppe, u. das sich bildende *Dibromurethan* vereinigt sich (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27.** 1251) mit dem Metallbromid zu Doppelverbb., $4NBr_2 \cdot COOC_2H_5$, MeBr. Durch Zerlegen der KBr-Verb. mit verd. H_2SO_4 unter Eiskühlung haben Vff. jetzt das freie Dibromurethan in annähernd reiner Form als rotbraunes, schweres, bromartig riechendes Öl erhalten, das sich oberhalb 100° lebhaft, bei etwa 125° explosionsartig zers.; Kp_{10-11}. 100—104°; wl. in W., in den meisten organischen Solvenzien ll. — Läßt man Brom auf Urethan bei Ggw. von Halogenüberträgern, am besten Eisendraht, reagieren, so werden die Estergruppen angegriffen, dann abgespalten und in *Bromal*, $CBr_3 \cdot COH$, umgewandelt, welches sich mit noch unverändertem Urethan zum *Tribromäthylidendiurethan*, $CBr_3 \cdot CH(NH \cdot COOC_2H_5)_2$, kondensiert; die gleiche Verb. entstand bei $^1/_4$-stdg. Erwärmen von Bromal und Urethan unter Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 auf 95°. Diamantglänzende, säulenförmige Prismen aus wenig Methylalkohol; F. 166—167°; fast unl. in W. u. PAe., sonst in h. Solvenzien zll. Wird bei 5-stdg. Erhitzen mit HCl der D. 1,1 auf 160° in *Chloräthyl*, *Bromäthyl*, *Kohlensäure*, *Ammoniak* u. *Glyoxylsäure*, bei $^3/_4$-stdg. Kochen mit HNO_3 der D. 1,4 in *Äthylnitrat*, *Bromal*, *Kohlensäure* und *Ammoniak* gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 4571—75. 23/11. [9/11.] 1907. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

H. Baumhauer, *Über die Doppelbrechung und Dispersion bei einigen Platindoppelcyanüren.* Die drei (Ztschr. f. Krystallogr. **43.** 356; C. **1907.** II. 688) beschriebenen Verbb.: *Calciumplatincyanür*, *Bariumplatincyanür* und *Natriumkaliumplatincyanür* bilden eine optisch-positive Gruppe, bei der das ungewöhnliche Verhalten, betreffend Absorption und Oberflächenfarbe, Doppelbrechung u. Dispersion nebst optischem Achsenwinkel sich in bestimmter Weise gleichsam stufenweise ändert. Mit der nach dem Grünen hin wachsenden auswählenden Absorption wächst auch die Doppelbrechung. Der Brechungsexponent γ, welcher den am stärksten absorbierten Strahlen entspricht, steigt nach dem Absorptionsgebiete hin ungemein stark an, was auf anomale Dispersion deutet. Gleichzeitig nimmt beim Ca- und Ba-Salz (für das NaK-Salz ist dasselbe zu vermuten) der Winkel der optischen Achsen vom Roten bis Grünen, bezw. Blauen hin stark ab. Bei allen drei Körpern sind die Winkel der optischen Achsen im allgemeinen um so kleiner, je größer γ im Verhältnis zu den anderen Brechungsexponenten ist, und je rascher es mit abnehmender Wellenlänge ansteigt. Den angeführten reihen sich augenscheinlich die Y-, Gd-, Er-, Mg-, K- und LiK-Verbb. an. (Ztschr. f. Krystallogr. **44.** 23—44. 12/11. 1907. Freiburg [Schweiz].) ETZOLD.

Julius Tafel u. Herbert Bryan Thompson, *Elektrolytische Reduktion der Äthylbarbitursäuren.* Das *Veronal*, d. h. die *Diäthyl-5,5-barbitursäure* (I.), ist wesentlich schwerer reduzierbar als die Barbitursäure (II.) selbst, aus welcher TAFEL u. WEINSCHENK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3383; C. **1901**. I. 102) seinerzeit Hydrouracil (III.) und Trimethylenharnstoff (IV.) erhalten haben. — Das aus der Diäthylverb. sich bildende Prod. wird von Brom zu Ameisensäure, Diäthylmalonsäuremonamid (V.) und NH_4Br oxydiert, ist also kein Diäthyluracil, sondern das unter Reduktion des Harnstoffcarbonyls entstandene Desoxyveronal (VI.), bezw. das desmotrope 5,5-Diäthyl-4,6-dioxy-2,4-dihydropyrimidin (VII.). — Bei der *5-Monoäthylbarbitursäure* (VIII.) tritt die elektrolytische Reduktion wieder wesentlich leichter ein und liefert, indem analog wie bei der Barbitursäure das Malonylcarbonyl in CH_2 umgewandelt wird, 5-Äthylhydrouracil (IX.) und 5-Äthyltrimethylenharnstoff (X.). —

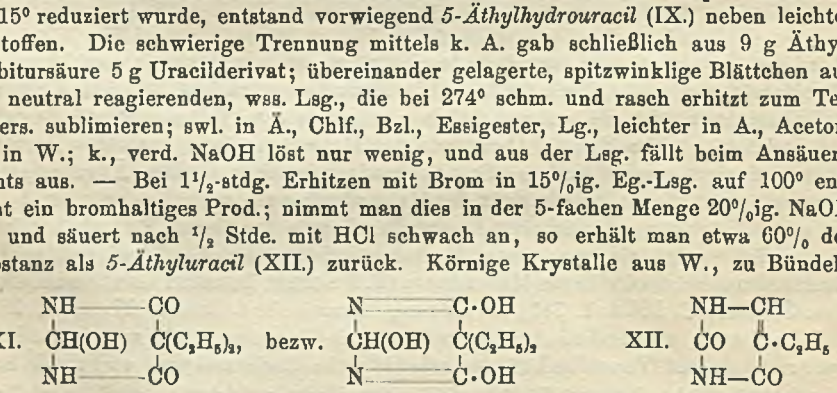


Wird die Reduktion sehr energisch durchgeführt, so gewinnt man sowohl aus der Barbitursäure wie aus ihren beiden Äthylderivaten reichliche Mengen nicht krystallisierender Stoffe, die wahrscheinlich wenigstens zum Teil aus Prodd. bestehen, bei welchen gleichzeitig die Carbonyle des Malonsäure- wie auch des Harnstoffrestes reduziert worden sind. — Das Vorhandensein einer zweiten Äthylgruppe im Säurerest setzt die Reduzierbarkeit der Malonylcarbonyle mithin so weit herab, daß die an sich schwer reduzierbaren Harnstoffcarbonyle in diesem Fall noch leichter angegriffen werden als jene; dieses Verhalten erinnert an die Schwierigkeiten der Amidbildung bei dialkylierten Malonsäuren (E. FISCHER, DILTHEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 844; C. **1902**. I. 745; H. MEYER, Monatshefte f. Chemie **27**. 31; C. **1906**. I. 747); TAFEL will deshalb prüfen, ob auch ein Zusammenhang zwischen der Reduzierbarkeit und Verseifbarkeit der substituierten Barbitursäuren vorhanden ist.

Das käufliche *Veronal* (I.) läßt sich nicht direkt reduzieren, weil es minimale Mengen metallischer Verunreinigungen zu enthalten scheint, welche die Kathode rasch unwirksam machen, sich aber entfernen lassen, wenn man das Präparat wiederholt in konz. H_2SO_4 löst und es durch W. wieder ausfällt. Allerdings geht auch dann die Reduktion nur so langsam vor sich, daß selbst eine Erhöhung der Stromdichte auf das Fünffache der bei der Barbitursäure erforderlichen und eine Steigerung der Temperatur auf 50° die anfängliche Stromausbeute nicht über 25% steigen lassen. Am besten nimmt man 20 g des gereinigten Veronals in 200 ccm 75%ig. H_2SO_4 auf u. reduziert mit 30 Amp. 7 Stdn. bei 48—53°, wobei als Anode ein Bleibecher und als Anodenflüssigkeit 60%ig. H_2SO_4 dient; wird dann mit W. verd., die S. durch $BaCO_3$, zuletzt durch $Ba(OH)_2$ entfernt und im Vakuum eingedampft, so hinterbleiben 18 g einer teilweise krystallin., etwas klebrigen M., die sukzessive mit Essigester in Lsg. gebracht wird. Die am leichtesten l. Anteile bilden ein gelbes Harz, das bei der Spaltung mit Baryt bei 160° *Diäthylmalonsäure* und erhebliche Mengen *Ameisensäure* liefert und demnach größtenteils aus *5,5-Di-*

äthyl-2,4,6-trioxy-2,5-dihydropyrimidin (XI.) zu bestehen scheint, aber keinen Diäthyltrimethylenharnstoff enthalten dürfte, da es in wss. Lsg. kein Pikrat liefert. — Die schwerer l. Anteile des Rohprod. sind das *Desoxyveronal* (VI.), bezw. *5,5-Diäthyl-4,6-dioxy-2,5-dihydropyrimidin* (VII.); borsäureähnliche Blättchen aus Essigester, körnige Krystalle mit sehr gut ausgebildeten Flächen aus W., die bei 292° schm. und bei raschem Erhitzen unzers. sublimieren. Löslich in ca. 8 Tln. sd. u. 20 Tln. k. W.; sll. in k. A., wl. in Ä., h. Essigester, Aceton; swl. in Bzl., unl. in Lg.; in verd. Alkalien ll. und daraus durch Essigsäure wieder fällbar; in verd. Mineralsäuren nicht leichter l. als in W.; ammoniakal. Ag-Lsg. wird auch beim Kochen nicht reduziert. — Bei 20-stdg. Erhitzen mit $Ba(OH)_2$-Lsg. auf 140° erhält man ein schwer trennbares Gemisch der *Ba-Salze der Diäthylmalonsäure und ihres Halbamids* (V.); letzteres wird am besten in konz. H_2SO_4 mit $NaNO_2$ verseift. — Die Diäthylmalonsäure schm. bei 125° u. gab bei der Dest. *Diäthylessigsäure* vom Kp_{753}. 190°. — Als das Desoxyveronal mit Brom und Eg. $2^1/_2$ Stdn. auf 100° erwärmt wurde, entstanden *Ameisensäure* und *Diäthylmalonaminsäure* (V.); Krystalle aus W.; F. 144°; sll. in AA., Essigester, Aceton, h. W., zwl. in Ä., unl. in PAe., Bzl.; geht durch Erhitzen auf 150° in *Diäthylacetamid* (Krystalle aus PAe.; F. 108 bis 109°) u. durch 16-stdg. Kochen mit konz. Barytlsg. in *Diäthylmalonsäure* über.

Die *5-Äthylbarbitursäure* (VIII.) ist in H_2SO_4 noch schwerer l. als Veronal; die Reduktion wurde deshalb mit 7,5 g in 100 ccm 75%ig. H_2SO_4 durchgeführt; hierbei stieg die Stromausbeute bei 12 Amp. pro qdm auf ca. 40%. Der Gesamtwasserstoffverbrauch ist von der Temperatur und Stromdichte stark abhängig und ebenso auch die Natur der sich bildenden Prodd. Als mit 15 Amp. 4 Stdn. bei 7—15° reduziert wurde, entstand vorwiegend *5-Äthylhydrouracil* (IX.) neben leichter l. Stoffen. Die schwierige Trennung mittels k. A. gab schließlich aus 9 g Äthylbarbitursäure 5 g Uracilderivat; übereinander gelagerte, spitzwinklige Blättchen aus der neutral reagierenden, wss. Lsg., die bei 274° schm. und rasch erhitzt zum Teil unzers. sublimieren; swl. in Ä., Chlf., Bzl., Essigester, Lg., leichter in A., Aceton, sll. in W.; k., verd. NaOH löst nur wenig, und aus der Lsg. fällt beim Ansäuern nichts aus. — Bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Brom in 15%ig. Eg.-Lsg. auf 100° entsteht ein bromhaltiges Prod.; nimmt man dies in der 5-fachen Menge 20%ig. NaOH auf und säuert nach $^1/_2$ Stde. mit HCl schwach an, so erhält man etwa 60% der Substanz als *5-Äthyluracil* (XII.) zurück. Körnige Krystalle aus W., zu Bündeln



vereinigte Nadeln aus Methylalkohol, haarbüschelähnliche Gebilde aus A.; färbt sich gegen 300°, schm. bei 303°; zwl. in h. W., Methylalkohol, wl. in h. A., ll. in Eg., swl. oder unl. in Aceton, Bzl., Ä., Chlf.; die wss. Lsg. reagiert neutral. — Wird die Äthylbarbitursäure dagegen mit 12 Amp. 7 Stdn. bei 38—45° elektrolysiert, so gewinnt man, neben etwas Äthylhydrouracil, hauptsächlich *5-Äthyltrimethylenharnstoff* (X.); kurze, zu Zwillingen verwachsene Säulen aus wenig A. + Ä.; F. 170°; sll. in W., schwerer in A. — Pikrat, $C_8H_{12}ON_2, C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus W.; F. 131—133°; zll. in k. W., ll. in A., sll. in Aceton; wl. in Bzl., Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4489—97. 23/11. [19/10.] 1907. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

H. Steudel, *Über die Bildung von Pyrimidinderivaten aus Purinkörpern.* Vf. ist es nicht gelungen, bei der Wiederholung der Angaben von BURIAN über die Entstehung von Pyrimidinderivaten aus Purinkörpern (Ztschr. f. physiol. Ch. **51**.

438; C. **1907**. II. 140), Pyrimidinderivate aufzufinden, und glaubt, daß der Beweis, diese stammten von der Zers. der Purinbasen her, durch die Verss. von BURIAN nicht erbracht ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 508—13. 22/11. [21/10.] 1907. Heidelberg. Physiolog. Inst.) RONA.

Richard Willstätter und **James Bruce**, *Reduktion des Trimethylens.* Die Vff. haben das Trimethylen nach SABATIER und SENDERENS reduziert. Es wird entsprechend seiner Stellung zwischen dem Cyclobutan und Äthylen schwerer als Äthylen, aber noch leichter als Cyclobutan (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3979; C. **1907**. II. 2039) gesprengt. Schon bei 80° beginnt die Reduktion zum Propan, bei 120° verläuft sie schnell und glatt. — In der *Rk. mit H bei Ggw. von Ni* zeigen demnach die verschiedenen *Kohlenstoffringe* eine charakteristische Abstufung. — Die Reduktion des Trimethylens steht in Analogie zu seinem Verhalten gegen mehrere Kontaktsubstanzen, doch ist es nicht notwendig, anzunehmen, daß die Reduktion von trockenem Trimethylen (bei 80—120°) nach SABATIER u. SENDERENS als eine Folge von Kontaktisomerisation eintritt. — Entgegen WOLKOW und MENSCHUTKIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 3067; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32**. 118; C. **99**. I. 175; **1900**. II. 42) liefert die Methode von GUSTAVSON (Journ. f. prakt. Ch. [2] **36**. 300 u. [2] **59**. 302; C. **87**. 1455; **99**. I. 731. 1154) reines Trimethylen, wenn man 15 g Trimethylenbromid mit 25 ccm A. von 95% vermischt und zunächst mit 3 g Zinkstaub reduziert, ohne das Gas zu sammeln, dann die abgegossene und mit ein paar Tropfen W. versetzte Bromidlsg. zu 15 g Zinkstaub tropfenweise zufließen läßt; die Rk. tritt bei 65° ein und wird bei 68—70° heftig. Das Gas ist dann fast ganz beständig gegen $KMnO_4$ und kann nach der Reinigung mit Permanganat im Kohlensäure-Äthergemisch verflüssigt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4456 bis 4459. 9/11. [25/10.] 1907. Zürich. Chem. Lab. des schweiz. Polytechn.) BLOCH.

N. Kishner, *Über das Cyclobutanon.* (II. Mitteilung.) In Ergänzung einer früheren Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 106; C. **1905**. I. 1220) teilt der Vf. Einzelheiten über die Darst. des *Cyclobutanons* (I.) (aus α-Bromtetramethylencarbonsäure mittels Brom und Alkali erhalten) mit. Die Konstitution dieses einfachsten cyclischen Ketons wurde einerseits durch seine Bildungsweise, andererseits durch seine Umwandlung in Bernsteinsäure bei der Einw. von HNO_3 aufgeklärt. Um das Keton rein zu erhalten, wurde das Rohprod. mit Natriumbisulfit bearbeitet und die erhaltene Verb. in üblicher Weise gereinigt und durch Soda zersetzt. Es hat den Kp_{745}. 98,5—99°; D^0_0. 0,9548; D_0^{16}. 0,9382; n_{16} = 1,4220. Das Semicarbazon schm., in Korrektur früherer Angaben, bei 201°, nicht bei 221°. Ferner ist es gelungen, das Cyclobutanon aus 1,1-Dibromcyclobutanon (II.) darzustellen, indem man dieses etwa 4 Stdn. mit PbO u. W. kocht, u. die Reaktionsprodd. im Wasserdampfstrom destilliert. Mit dem Keton geht das ungesättigte Bromid, C_4H_5Br (III.), vom

I. $\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \cdot CO \end{array}$ II. $\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \cdot CBr_2 \end{array}$ III. $\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH \\ | \qquad\quad \| \\ CH_2 \cdot CBr \end{array}$

Kp. 93—95° über. Das nach der zweiten Methode dargestellte Cyclobutanon ist in allen seinen Eigenschaften mit dem nach der ersten gewonnenen identisch. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 922—25. 30/10. [12/5.] 1907. Tomsk. Technol. Inst.) LUTZ.

N. J. Demjanow, *Die Ringerweiterung bei den cyclischen Aminen mit der Seitenkette $CH_2 \cdot NH_2$. Über den Alkohol aus dem Amin $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot CH_2 \cdot NH_2$.* Vf. weist darauf hin, daß seine früheren (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 26 u. **36**. 166; C. **1903**. I. 828 u. **1904**. I. 1214; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 621)

Beobachtungen und Ansichten betreffs der Ringerweiterung durch Einw. von salpetriger S. auf die cyclischen Amine mit der Seitenkette $CH \cdot NH_2$ von WALLACH (LIEBIGS Ann. **353**. 318; C. **1907**. II. 237) bestätigt u. vervollständigt worden sind. — DALLE (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1902**. 36; C. **1902**. I. 913) schrieb dem bei der Einw. von salpetriger S. auf das Amin $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ erhaltenen *Alkohol* C_4H_8O, wegen der Darstellungsweise und der Nitrolsäurebildung aus dem entsprechenden Jodid, die Formel $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$ zu. In Erwägung der bei den cyclischen Aminen mit der Seitenkette $CH_2 \cdot NH_2$ auftretenden Isomerisationserscheinungen und des Umstandes, daß die Anwesenheit primärer Nitroverbb. die Pseudonitrolsäurerk. hindert, unterwirft Vf. die Konstitution dieses A., Kp. 122—124°, einer neuen Unters. *Phenylurethan*, $C_{11}H_{14}O_2N$, aus h., verd. A. glänzende Prismen, sll. in A. und Ä. F. verschiedener nacheinander ausgeschiedener Fraktionen I. 112—113°, II. 90—100° (unscharf), III. 78°; es ist also wahrscheinlich ein Gemisch der Phenylurethane des Trimethylencarbinols (F. 100 bis 104°, vgl. folgendes Referat) und des Alkohols $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH$ (F. 112 bis 113°). — Das bei der Oxydation des Alkohols C_4H_8O mit Chromsäure u. Schwefelsäure in wss. Lsg. erhaltene Prod., die Hauptfraktion ist eine wasserhelle Fl., sd. bei 99—101°, $D^{16,5}_{16,5}$. = 0,9332, $n_D^{16,5}$ = 1,4284, Mol.-Refr. 19,31, ber. für C_4H_6O 18,69, enthielt viel *Aldehyd* $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COH$, da es beim Erwärmen mit W. und Silberoxyd das Silbersalz der *Trimethylencarbonsäure*, $C_4H_5O_2Ag$, gab. Es bildet zwei Semicarbazone, die sich durch Extraktion mit Ä. voneinander trennen lassen: *Semicarbazon des Aldehyds* $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COH$, $C_5H_9ON_3$, F. 126°, aus A. und Pentan flache, glänzende Prismen, l. in k. Ä. und *Semicarbazon des Ketotetramethylens*, $C_5H_9ON_3$ (vergl. vorstehendes Ref.), F. 202°, unl. in h. Ä., aus h. A. Blättchen. — Bei der Oxydation des Alkohols C_4H_8O mit Salpetersäure wurde hauptsächlich *Bernsteinsäure* neben wenig Oxalsäure erhalten. — Aus den Ergebnissen schließt Vf., daß bei der Einw. der salpetrigen S. auch beim Trimethylenring eine Ringerweiterung stattfindet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4393 bis 4397. 9/11. [20/10.] 1907. Petrovskoje-Rasumovskoje.) BUSCH.

N. J. Demjanow und **K. Fortunatow**, *Über den Trimethylenalkohol und Trimethylenaldehyd.* Da der von DALLE u. HENRY beschriebene Alkohol, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$, nach DEMJANOW (vergl. vorstehendes Referat) ein Gemisch von zwei Alkoholen: $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$ u. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH$ ist, stellten Vff. durch Einw. von Na und A., nach BOUVEAULT und BLANC, auf *Trimethylencarbonsäureester* das reine *Trimethylenylcarbinol*, C_4H_8O, dar; Kp_{738}. 123,2—123,4°, Ausbeute 45% der Theorie, D^0. 0,9154, $D^{17,5}$. 0,8995. $n_D^{15,1}$ = 1,4313. Mol.-Refr. 20,68 (ber. 20,02). Das Inkrement 0,66 entspricht der mittleren Größe des aus allen Beobachtungen entnommenen *Inkrements für den Trimethylenring.* — *Phenylurethan*, $C_{11}H_{13}O_2N$, aus verd. A. weiße, nadelförmige Krystalle, F. 100—104° (unscharf). — *Aldehyd der Trimethylencarbonsäure*, C_4H_6O, durch Oxydation des A. mit Chromsäure und Schwefelsäure, Kp_{784}. 98° (unkorr.), D^0. 0,9473, $D^{17,6}$. 0,9294. $n_D^{16,2}$ = 1,4286. Mol.-Refr. 19,35 (ber. 18,69). — *Semicarbazon*, $C_5H_9ON_3$, aus wss. Lsg. Prismen, ll. in A., l. in Ä., aus A. u. PAe. Blättchen, F. 126°. — Durch Erwärmen des Aldehyds mit frisch gefälltem Silberoxyd und W. wurde das *Ag-Salz der Trimethylencarbonsäure*, $C_4H_5O_2Ag$, erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4397—99. 9/11. [20/10.] 1907. Petrovskoje-Rasumovskoje.) BUSCH.

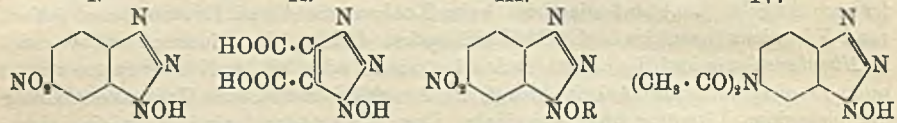
Theodor Curtius, *Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen.* V. Abhandlung. **Max Mayer**, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin.* (Forts. v. S. 36 und von C. **1907**. II. 1498.) Vf. setzt die früher von Curtius und Dedichen (Journ. f. prakt. Ch. [2] **50**. 258; C. **94**. II. 841) begonnene Unters. des *1,2,4-Dinitrophenylhydrazins* fort, um womöglich zu einem Aminonitro- oder 1,2,4-Diaminophenylhydrazin zu gelangen. Das 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin zeigt schwach basische Eigenschaften und bildet nur mit sehr starken SS. Salze, die mit W. wieder zerfallen. Im übrigen verhält es sich wie die Alkylhydrazine. Ein Wasserstoffatom läßt sich mit größter Leichtigkeit durch Acylreste ersetzen. Schon beim Erwärmen mit stark verd. Essigsäure entsteht die Monoacetylverb. Die Einführung von zwei Acylresten gelang überhaupt nicht. Die frühere Angabe (l. c.), daß die Verb. beim Kochen mit Alkali Dinitrophenol liefert, fand Vf. nicht bestätigt. Mit Hydrazinhydrat liefert 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin *m-Nitrobenzolazimidol* (I.). Eine Reduktion einer oder beider Nitrogruppen wurde nicht beobachtet. Die Arbeit bringt im Anschluß hieran eine Zusammenstellung der bisherigen Literatur über *Azimidole.* Das m-Nitrobenzolazimidol ist eine ziemlich starke S. Es bildet ein Diammoniumsalz, entwickelt CO_2 aus Carbonaten u. bildet mit Schwermetallen Salze. Es liefert Äther u. Acylverbb. Letztere werden schon von Alkoholen in der Kälte zerlegt. Bei der Oxydation des m-Nitrobenzolazimidols mit $KMnO_4$ entsteht die schon bekannte *Azimidoläthylendicarbonsäure* (II.); bei der Reduktion *m-Aminobenzolazimidol*, das mit Natriumnitrit einen violetten Azofarbstoff liefert. Eine ebenfalls versuchte Unters. des *1,2,4,6-Trinitrophenylhydrazins* verlief ohne Ergebnis.

Experimenteller Teil. *1,2,4-Dinitrophenylhydrazin*, $C_6H_6O_4N_4 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NHNH_2$. 50 g Brombenzol werden in ein Gemisch von je 75 g rauchender HNO_3 und rauchender H_2SO_4 eingetragen und das durch Eingießen in W. isolierte Prod. (15 g) in alkoh. Lsg. mit Hydrazinhydrat (6,1 g) unter Kühlung versetzt. Gelbe Prismen. F. 197°; unl. in W., Ä., Bzl., Lg., swl. in A., ll. in h. Essigester. — *1,2,4-Dinitrophenylthiophenylsemicarbazid*, $C_{13}H_{11}O_4N_5S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NHNH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$. Aus 2 g 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin und 1,5 g Phenylsenföl in A. beim Erhitzen. Gelbe Nadeln aus A. F. 186—187°; swl. in Ä., Bzl. und W., ll. in h. A. — *1,2,4-Dinitrophenylmonobenzoylhydrazin*, $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NHNH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus 2 g Dinitrophenylhydrazin in A. beim Erwärmen mit 1,5 g Benzoylchlorid. Orangerote Blättchen aus A. F. 206—207°; ll. in h. A., zwl. in Ä., swl. in W. und Bzl. — *1,2,4-Dinitrophenylpikrylhydrazin*, $C_{12}H_7O_{10}N_7 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Aus 2 g Dinitrophenylhydrazin und 2,5 g Pikrylchlorid in A. beim Erwärmen. Gelbe Krystalle. F. 226—227°; swl. in A., Ä., W., Bzl. und Lg. — *1,2,4-Dinitrophenylacetylhydrazin*, $C_8H_8O_5N_4 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NHNH \cdot CO \cdot CH_3$. Beim Kochen von Dinitrophenylhydrazin mit verd. Essigsäure. Gelbe Prismen aus A. F. 196—197°; ll. in h. A., swl. in W., Ä., Chlf. In Alkalien mit blutroter Farbe l., die beim Ansäuern gelb wird, ohne daß eine Ausscheidung erfolgt. Beim Behandeln mit Alkali gab das 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin nur Schmieren.

1,2,4-Dinitrophenylhydrazin löst sich in wss. und in reinem Hydrazinhydrat beim Erwärmen unter B. von *m-Nitrobenzolazimidol* (I.). Am besten stellt man zuerst durch 7—8-stündiges Erhitzen von 15 g Dinitrophenylhydrazin, 90 ccm absol. A. u. 15 g Hydrazinhydrat des Diammoniumsalz, $C_6H_8O_3N_6$, dar. Hellgelbe Nadeln aus 70%igem A. F. 205—206° (nach dem Stehen an feuchter Luft 199—200°); l. in W. und verd. A., unl. in Ä. und Bzl. Die konz., wss. Lsg. ist dunkelrot. Das Diammoniumsalz liefert mit Salzsäure freies *m-Nitrobenzolazimidol*, $C_6H_4O_3N_4$ (I.). Gelbe Prismen aus W. oder verd. A. Blättchen aus Nitrobenzol. Verpufft bei 190—192° heftig; l. in h. W. und A., unl. in Ä., Bzl., Lg., l. in Alkalien und Carbonaten. Unverändert l. in konz. HNO_3. — $C_6H_3O_3N_4Na$. Rote Nadeln; sll. in

W., zll. in A., unl. in Ä., Bzl., Lg. Explosiv. — $C_6H_3O_3N_4K$. Orangegelbe Prismen aus A., die beim Stehen im Exsiccator bei mehrwöchentlichem Stehen tief rot werden. Explosiv; ll. in W. und h. A., unl. in Ä. und Bzl. — Ammoniumsalz. Hellgelbe Nadeln die im Exsiccator zerfallen u. orangefarben werden. Explosiv. — Mg-Salz. Gelbe Nadeln; ll. in h. W. — Ca-Salz. Orangegelbe Nadeln; schwerer l. in W. — Ba-Salz. Dunkelgelbe Prismen; sll. in W. — Ag-Salz. Weißer Nd. Stark explosiv; ll. in Ammoniak, Thiosulfat u. Cyankalium. — Cu-Salz. Grüner Nd. Grüne Nädelchen aus angesäuertem W. — Pb- und Hg″-Salz. Gelblichweiße Ndd. — Anilinsalz, $C_{12}H_{11}O_3N_5$. Gelbe Nadeln aus A. F. 159—160°; swl. in Ä., Bzl., Lg., ll. in h. W. und A. — *m-Nitrobenzolazimidoläthyläther*, $C_8H_6O_3N_4$ (III.).

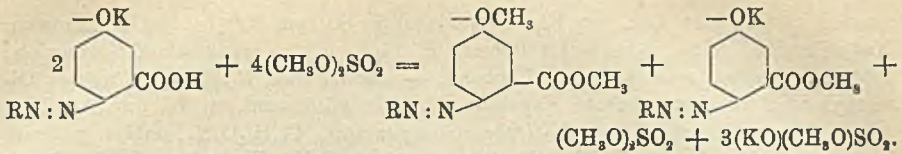
I. II. III. IV.



Aus dem Na-Salz und Jodäthyl beim Kochen in alkoh. Lsg. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 79—80°; ll. in Ä. und A., unl. in W. — *m-Nitrobenzolazimidolmethyläther*, $C_7H_6O_3N_4$. Entsteht analog. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 129—130°; l. in A. und Ä., unl. in W. u. Bzl. — *m-Nitrobenzolazimidolbenzyläther*, $C_{13}H_{10}O_3N_4$. Entsteht analog mit Benzylchlorid. Gelblichweiße Prismen aus A. F. 115—116°; ll. in h. A. u. Bzl., wl. in Ä. u. Lg., unl. in W. — *m-Nitrobenzolbenzoylazimidol*, $C_{15}H_8O_4N_4$ (Konst. analog III.). Aus dem Na-Salz u. Benzoylchlorid beim Erhitzen in äth. Lsg. Weiße Nadeln aus A. F. 160—161°. Zers. sich mit A. schon in der Kälte allmählich in Benzoesäureester und Nitrobenzolazimidol; ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in Lg. u. W. — *m-Nitrobenzolacetylazimidol.* Beim Kochen von m-Nitrobenzolazimidolnatrium mit Acetylchlorid und Ä. Zerfällt sehr leicht.

Azimidoläthylendicarbonsäure, $C_4H_3O_5N_3$ (II.), entsteht aus 5 g m-Nitrobenzolazimidol in verd. Kalilauge mit 30 g $KMnO_4$ in W. beim viertägigen Stehen und Erhitzen. Weiße Krystalle mit $2H_2O$. F. 92—93°. F. wasserfrei 152—153°. — $C_4HO_5N_3Ag_2 + H_2O$. Weiße Nädelchen aus verd. HNO_3. Suspendiert man 5 g m-Nitrobenzolazimidol in 30 g konz. Salzsäure u. trägt 10 g Zinn ein, so entsteht das Chlorhydrat des *m-Aminobenzolazimidols*, $C_6H_7ON_4Cl$. Rosa gefärbtes Pulver. F. 220° unter Verkohlung; ll. in W., swl. in Bzl., Lg. u. A. Das freie m-Aminobenzolazimidol konnte nicht erhalten werden. Versetzt man die wss. Lsg. des Chlorhydrats mit Natriumnitritlsg., so fällt namentlich bei Zusatz von Natriumacetat ein violetter Körper aus, der anscheinend ein Azokörper ist. In stark saurer Lsg. läßt sich das m-Aminobenzolazimidol auch in normaler Weise diazotieren. — *m-Diacetylaminobenzolazimidol*, $C_{10}H_{10}O_3N_4$ (IV.). Aus 6 g salzsaurem m-Aminobenzolazimidol bei 2—3-maligem Eindampfen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Fast farblose M. Nur unter Zers. l. in Eg., unl. in Ä., A., Bzl., W. F. ca. 202° unter Rotfärbung und Zers. Erhitzt man die Verb. mit Eg., so erhält man essigsaures m-Aminobenzolazimidol, $C_8H_{10}O_3N_4$. Rosa gefärbte Prismen. Verpufft bei 235—236°, ohne zu schm.; l. in h. A. u. W., unl. in Ä. Entsteht auch, wenn man m-Aminobenzolazimidol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat kocht und mit W. versetzt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 369—400. 7/11. 1907. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Amedeo Colombano, *Esterifizierung der Azoderivate der Oxysäuren mittels Dimethylsulfats.* Dimethylsulfat reagiert, wie mit den Azophenolen, so auch mit den Azoderivaten der Oxysäuren (Oxybenzoesäuren). So geben z. B. die m-Verbb. ein Gemisch von neutralem und saurem Ester nach dem Schema:



Der dritte theoretisch mögliche Ester, bei dem nur das Phenolhydroxyl durch die Oxymethylgruppe ersetzt ist, wurde nicht erhalten. Die o-Verb. ergab nur in der Wärme einen Nd., der sich in der Kälte wieder löst.

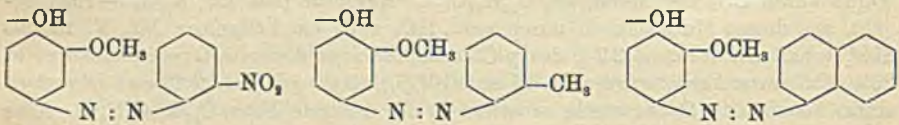
Experimenteller Teil. 5 g der *Azoverb.* der *Salicylsäure*, F. 211° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**. 716; LIEBIGs Ann. **263**. 224), wurden, in 24 ccm 10%ig. KOH gel., mit 4,54 ccm Dimethylsulfat, D. 1,32, geschüttelt u. dann noch ½ Stde. etwa im Wasserbade erwärmt. Dabei scheidet sich der neutrale *Ester*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$, glänzende Krystalle (aus A.), F. 63—64°, ll. in W., ab. Aus den Mutterlaugen wurde durch CO_2 der *Monoester*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, Krystalle (aus A.), F. 162—165°, gefällt, aus dessen Mutterlaugen durch verd. HCl noch ein hellgelber *Nd.*, F. 155 bis 190°, erhalten wurde. — 2,7 g des p-Chlorbenzolazoprod. der m-Oxybenzoesäure, F. 235—236° unter Zers., wurden in 15 ccm 10%ig. KOH gel., mit 2,25 ccm Dimethylsulfat behandelt. Dabei wurde erhalten: a) der neutrale *Ester*, $C_{15}H_{13}O_3N_2Cl$, gelbe Krystalle (aus A.), F. 89—90°, völlig unl. in Alkalien und Carbonaten, b) *Monoester*, $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$, glänzende, rote Kryställchen (aus A.), F. 155°, ll. in Alkalien, unl. in Carbonaten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 547—51. 20/10. 1907. Cagliari. Chem.-pharmaz. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Amedeo Colombano u. Battista Leonardi, *Über einige Azoderivate des Guajacols.* Die im folgenden beschriebenen *Azoderivate* des *Guajacols* verhalten sich wie wahre Azophenole. Denn sie sind alle ll. in k. Alkalien, ohne daß eine Hydrolyse des gebildeten Salzes eintritt. Sie liefern ferner sämtlich mit Jodalkylen wie mit Dimethylsulfat leicht die entsprechenden stabilen Oxyäther u. mit Acetanhydrid und Natriumacetat in theoretischer Ausbeute die Acetylprodd. Wenigstens nach den bisherigen Verss. scheinen diese Acetylprodd. mit Phenylhydrazin das entsprechende *Acetyl-p-aminoprodukt* zu geben, was für die Azophenolgruppe dieser Körper spricht.

Experimenteller Teil. *Benzolazoguajacol* wurde in fast theoretischer Ausbeute nach MAMELI und PINNA (Arch. d. Farmacol. sperim. **6**. 193; C. **1907**. II. 2044) erhalten, indem 93 g Anilin in 272,5 ccm HCl bei 0° mit 103 g $NaNO_2$ diazotiert und die so erhaltene Lsg. unter Rühren in eine Lsg. von 124 g Guajacol in 160 g NaOH bei 0° gegossen wurde. Neben der *Azoverb.*, F. 71°, wurden geringe Mengen des *Guajacoldisazobenzols*, F. 150°, erhalten. *Derivate der Azoverb. Acetylprod.*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$. B. Bei mehrstünd. Kochen der Azoverb. mit etwas überschüssigem Acetanhydrid und geschm. Natriumacetat. Rotbraune Krystalle (aus Lg.), F. 61°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., W., unl. in Alkalien. — *Methyläther* (*Benzolazoveratrol*). B. Beim starken Schütteln der Lsg. der Azoverb. in 10%ig. KOH durch etwas überschüssiges Dimethylsulfat. Krystalle (aus Lg.), F. 53—54° (F. nach JACOBSON, JAENICKE und F. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2686; C. **97**. I. 56) 44,5—45°), l. in organischen Solvenzien, unl. in Alkalien. — *Äthyläther*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$. B. 4,5 g Azoverb. in absolutem A. werden in eine absolut alkoh. Lsg. von Natriumäthylat, enthaltend etwa 1 g Na, gegossen und mit 6 g C_2H_5J mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Lange Nadeln (aus A. u. W.), F. 86—89°, völlig unl. in Alkalien, ll. in organischen Solvenzien. — *o-Nitrobenzolazoguajacol*, $C_{13}H_{11}O_4N_3$ (Formel I.). B. 13,8 g o-Nitranilin in 23,35 ccm HCl, D. 1,2, werden mit W. verd., bei 0° mit 10,3 g $NaNO_2$ in etwa 100 ccm W. be-

handelt und in eine Lsg. von 12,4 g Guajacol in 80 ccm 20%ig. NaOH gegossen. Nadelförmige, feine, rote Kryställchen, F. 144°, ll. in organischen Solvenzien; gibt in Alkalien eine weinrote Färbung. — *Methyläther*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$, mittels Dimethylsulfat bereitet, tiefrote Krystalle, F. 152°, völlig unl. in W. und Alkalien, wl. in Mineralsäuren. Das *m-Nitrobenzolazoguajacol*, $C_{13}H_{11}O_4N_3$, bildet gelbrote Nadeln (aus W. + A.), F. 124° (*Acetylprod.*, $C_{15}H_{13}O_5N_3$, Krystalle, F. 95—97°, ll. in A., Ä., Chlf., unl. in Alkalien), während die isomere *p-Verb.* mehr braune, nadelförmige Krystalle, F. 125—135°, bildet. — *o-Toluolazoguajacol*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (Formel II.). B. 10,7 g o-Toluidin in 23 ccm HCl, D. 1,2, werden mit 10,3 g $NaNO_2$ in etwa 100 ccm W. diazotiert und in eine Lsg. von 12,4 g Guajacol in 160 ccm 10%ig. NaOH gegossen. Rotbraune, nadelförmige Krystalle (aus A. + W.), F. 85°. *Acetylprod.*, $C_{16}H_{16}O_3N_2$, rote Rhomboeder (aus Lg.), F. 87°, l. in A., Ä., Bzl., W., unl. in Alkalien. — *α-Naphthylazoguajacol*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$ (Formel III.), braunschwarze

I. II. III.



Nadeln, F. 125°. *Acetylprod.*, $C_{19}H_{16}O_3N_2$. B. Aus 8,34 g des Azoguajacols durch mehrstünd. Erhitzen mit 3 g Acetanhydrid u. geschm. Natriumacetat. Dunkelrote, nadelförmige Krystalle (aus Lg.), F. 105—110°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. und Alkalien. Die isomere *β-Naphthylverb.*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, bildet hellgelbe Flocken (aus W. + etwas A.), F. 92—94°. *Methylester*, aus 11 g der *β*-Naphthylverb. in 20 ccm 10%ig. KOH durch 6 g Dimethylsulfat, F. 103—105°. — Aus dem Acetylprodukt des o-Toluolazoguajacols wurde durch Phenylhydrazin das von FICHTER u. SCHWAB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3339; C. **1907**. I. 1606) bereits beschriebene *Acetylaminoguajacol*, F. 118—122°, erhalten. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 461—71; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 639—48. 3/11. 1907. Cagliari. Chem.-pharmaz. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Emil Fischer u. Walter Schoeller, *Synthese von Polypeptiden. XXII. Derivate des l-Phenylalanins.* (XXI. vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3704; C. **1907**. II. 1690.) Die Vff. haben eine bequemere Methode zur Spaltung des racemischen Phenylalanins in die optischen Komponenten ausgearbeitet, bei welcher die Formylverb. zur Anwendung kommt. Um das d-Phenylalanin zum Aufbau von Polypeptiden der natürlichen l-Verb. zu verwerten, haben sie es mit Br u. NO in d-*α*-Bromhydrozimtsäure verwandelt. Die Racemisierung ist hierbei etwas größer als bei den aliphatischen Aminosäuren und steigt auf etwa 25%. Fast das gleiche Resultat erzielt man hier durch $NaNO_2$ in starker bromwasserstoffsaurer Lsg. Bei Anwendung des Esters tritt hierbei die WALDENsche Umkehrung nicht ein. Auch *l-Leucin* läßt sich (als Hydrobromid) mit HBr (von 49%) und $NaNO_2$ in l-*α*-Bromisocapronsäure umwandeln (Racemisation 22%). — Die d-*α*-Bromhydrozimtsäure läßt sich durch PCl_5 leicht in das entsprechende aktive Chlorid verwandeln, das unschwer mit Glykokoll kuppelt. Aus der so entstehenden Bromverb. wurden l-Phenylalanylglycin nebst seinem Anhydrid dargestellt. Das umgekehrte Glycyl-l-phenylalanin läßt sich aus Chloracetylchlorid und l-Phenylalanin bereiten und liefert dasselbe Anhydrid, wie das isomere Dipeptid.

Experimenteller Teil. Zur *Reinigung von käuflichem dl-Phenylalanin* kocht man dieses so lange mit absolutem A. aus, bis es sich in überschüssiger, etwa 5%ig. HCl bei gelindem Erwärmen klar löst. — *Formyl-dl-phenylalanin*, $C_{10}H_{11}O_3N$

(Mol.-Gew. 193,09); zur Darst. erhitzt man dl-Phenylalanin dreimal mit käuflicher wasserfreier Ameisensäure 3 Stunden auf dem Wasserbad und dampft unter vermindertem Druck wiederholt zur Trockene ein. Mkr. Krystalle (meist vierseitige Täfelchen) aus h. W., wird bei 164° (korr. 165,5°) weich, F. 167—168° (korr. 168,0 bis 169,8°); swl. in k. W. (etwa 240 Tle. bei 27°); ll. in Methylalkohol und A., schwerer l. in h. Aceton Essigester, noch schwerer in Ä. u. Bzl., fast unl. in PAe. Aus dem Gemisch mit gleichen Molekülen Brucin und sd. Methylalkohol scheidet sich bei Ausschluß von Feuchtigkeit das *Brucinsalz des Formyl-d-phenylalanins* aus, das, aus sd. Methylalkohol umgelöst, sich mit NaOH in Brucin u. Formyl-d-alanin spaltet, welch letzteres aus der Mutterlauge mit $^5/_{10}$-n. HCl in Freiheit gesetzt wird. Nadeln oder Blättchen (aus h. W.); $[\alpha]_D^{20} = -75{,}43°$. — *Formyl-l-phenylalanin;* das Brucinsalz scheidet sich (bei wasserfreiem Methylalkohol) in warzenförmigen Krystallen aus. Formyl-l-phenylalanin, aus h. W. wiederholt umkrystallisiert, zeigte $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. $= +75{,}2°$. Beide Antipoden erweichen gegen 163° (korr.) und schmelzen gegen 167° (korr.), krystallisieren aus warmem W. in schiefen, vierseitigen Täfelchen, die häufig durch Abstumpfung der spitzen Ecken sechsseitig erscheinen; sie lösen sich leichter als der Racemkörper (Formyl-d-phenylalanin in etwa 145 Tln. W. bei 27°). Bemerkenswert ist der seidenartige Glanz der Krystalle im optisch reinen Zustande, der aber durch Beimengung einer geringen Menge des Racemkörpers verloren geht.

Die Abspaltung der Formylgruppe erfolgt leicht beim Kochen mit verd. SS., empfehlenswert ist $^1/_1$-n. HBr [Abscheidung des Bromhydrats von aktivem Phenylalanin in seidenglänzenden Nadeln (aus A. + Ä.) beim Eindampfen im Vakuum]. Aus dem Bromhydrat entsteht in wss. Lsg. oder in absol. A. mit wss. NH_3 das aktive *Phenylalanin*, $C_9H_{11}O_2N$ (165,09); $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. von l-Phenylalanin $= -35{,}14$ u. $-35{,}09°$, von d-Phenylalanin $+35{,}00$ u. $+35{,}14°$. Die aktiven Verbb. dürften nach dem Resultat der Rückverwandlung in die Formylverb. keine wesentlichen Mengen Racemkörper enthalten. Die von SCHULZE u. WINTERSTEIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 35. 299; C. 1902. II. 264) gefundenen höheren Werte für die spez. Drehung des l-Phenylalanins aus Keimpflanzen sind wahrscheinlich durch Beimengungen stark drehender Fremdkörper bedingt gewesen. — d-Phenylalanin schmeckt ausgesprochen süß, l-Phenylalanin leicht bitter. Beide schm. unter Zers. gegen 278° (korr. 283°), sie sind fast unl. in den gebräuchlichen indifferenten organischen Lösungsmitteln, wl. in Methylalkohol; 1 Teil l-Phenylalanin löst sich in 32,4 Tln. W. von 25°. — *Äthylester, Chlorhydrat* desselben; farblose Nadeln (aus k. A. + Ä.), ll. in W. u. A.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. $= -7{,}6°$. — *d,α-Bromhydrozimtsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_2Br$ (257,1); aus l-Phenylalaninester, wss. HBr von 20% (HBr-Salz, schöne Nadeln), Br u. NO ist auf diese Weise dargestellt, etwas verunreinigt; der *l,α-Bromhydrozimtsäureäthylester* entsteht rein durch Esterifizieren von l,α-Bromhydrozimtsäure; farblose, angenehm riechende Fl., $Kp_{0,35}$. 110°; α etwa —24°.

d,β-Phenyl-α-brompropionylchlorid; aus ungereinigter d-Bromhydrozimtsäure ($\alpha = +9°$), gelöst in der dreifachen Menge von trockenem Ä. und PCl_5 ($^5/_4$ Mol.); farbloses, stechend riechendes Öl, $Kp_{0,25}$. ca. 90°; enthielt mindestens 25% Racemkörper; gibt mit Glykokoll und NaOH bei 0° *d,β-Phenyl-α-brompropionylglycin*, $C_{11}H_{12}O_3NBr$ (286,07) $= C_6H_5CH_2CHBrCO \cdot NHCH_2CO_2H$; glänzende Nadeln (aus Ä. + PAe. oder aus 50 Tln. h. W.); F. unscharf 144—145° (korr. 145—146°) zu einem gelben Öl; ll. in Ä., Essigester, A., Aceton, Chlf., l. in Bzl.; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. für das nahezu reine Präparat $= +14{,}65°$; gibt mit 25%ig. wss. NH_3 Cinnamoylglycin u. *l-Phenylalanylglycin*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222,1) $= C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO \cdot NHCH_2CO_2H$; warzenförmige Aggregate von mkr. Nadeln (aus 30 Tln. Methylalkohol + Essigester); F. 224° (korr.) unter Zers., schmeckt anfangs fade, hinterher schwach bitter; sll. in W., swl. in h. A.; die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus schwach sauer und

löst beim Kochen Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe. $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +54,20 u. +53,63°. — *Chloracetyl-l-phenylalanin*, $C_{11}H_{12}O_3NCl$ (241,6) = $ClCH_2CO \cdot NHCH(CH_2C_6H_5)CO_2H$; aus l-Phenylalanin in $^1/_1$-n. NaOH, äth. Chloracetylchlorid u. NaOH. Krystalle (aus 40 Tln. h. W.), F. gegen 126° (korr.); ll. in A., Aceton, Essigester, u. Chlf., l. in Ä., fast unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. = +51,25 u. +51,80°; gibt mit der fünffachen Menge von wss. NH_3 (25%ig.) bei 37° *Glycyl-l-phenylalanin*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222,1) = $NH_2CH_2CO \cdot NHCH(CH_2C_6H_5)CO_2H$; feine, biegsame Nädelchen (aus h. W.), F. gegen 267° (korr.) unter Zers.; l. in 15—20 Tln. h. W., wl. in h. A., Essigester, Chlf., Bzl. u. Ä., schmeckt bitter, reagiert auf Lackmus ganz schwach sauer; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +41,4 und +42,0°. — Cu-Salz; amorphe, blaue, in Wasser ll. Masse. — *Glycyl-l-phenylalaninanhydrid*, $C_{11}H_{12}O_3N_2$ (204,1) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH$; entsteht aus den Estern von l-Phenylalanylglycin und Glycyl-l-phenylalanin u. alkoh. NH_3; am bequemsten ist die Darst. aus dem leichter optisch rein erhaltbaren *Glycyl-l-phenylalanin* (*Chlorhydrat von dessen Methylester*, weiße, feste Masse.) Das Anhydrid bildet mkr. feine, biegsame Nadeln (aus 40 Tln. W.); F. unscharf bei 260° (265,5° korr.) unter Bräunung u. Zers.; swl. in k. W. u. den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, l. in Eg.; $[\alpha]_D^{20}$ in Eg. = +100,5 und +99,5°. (LIEBIGS Ann. **357**. 1—24. 17/10. [11/8.] 1907. Berlin. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Maurice Daufresne, *Vorkommen von p-Methoxyzimtaldehyd im Esdragonöl und über einige Derivate des Esdragols.* Das Esdragonöl liefert nach Entfernung der Terpene und des Esdragols durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck *p-Methoxyzimtaldehyd* in einer Menge von 0,5—4,5%. Gelbes Öl, Kp_{15}. 171°, D°. 1,137, wird durch $KMnO_4$ in saurer Lsg. zu Anissäure, durch Ag_2O in alkal. Lsg. zu p-Methoxyzimtsäure oxydiert; *Oxim*, F. 154°; *Semicarbazon*, F. 222°. Identisch mit dem von SCHOLTZ und WIEDEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 853; C. **1903**. I. 976) synthetisch dargestellten Prod.

Esdragol fixiert in Ggw. von alkoholfreiem, mit W. gesättigtem Ä. 1 Mol. HOJ unter B. von *p-Methoxyphenylpropandioljodhydrin* (*Esdragoljodhydrin*), $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2J$. Pulverisiertes KOH verwandelt das Jodhydrin in *Esdragoloxyd*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O$, Kp_{12}. 138°, D°. 1,105, welches seinerseits HJ unter starker Wärmeentw. und B. eines noch nicht näher untersuchten Jodhydrins fixiert und bei der Dest. unter n. Druck teilweise in p-Methoxyhydrozimtaldehyd (FOURNEAU und TIFFENEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1595; **141**. 662; C. **1905**. II. 237. 1628) übergeht. — *p-Methoxyhydrozimtsäure*, F. 101°. Unter dem Einfluß von 15%ig. wss. Kalilauge liefert das Esdragoljodhydrin *p-Methoxphenylpropandiol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, F. 52°, Kp_{30}. 200—205°. Durch eine Benzollsg. von Dimethylamin wird das Esdragoljodhydrin in den *Aminoalkohol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, Kp_{12}. 166—167°, D°. 1,038, F. des Chlorhydrats des Benzoylderivates 98°, durch eine solche von Diäthylamin in den *Aminoalkohol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, Kp_{15}. 187—189°, Kp_{755}. 308—310°, D°. 0,946, bildet kein krystallinisches Benzoylderivat, verwandelt.

In absol. methylalkoh. Lsg. geht Esdragol bei der Einw. von J und HgO in das *Methyljodhydrin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2J$, Kp_{14}. 178—180° unter teilweiser Zers., D°. 1,459, über. In der Siedehitze wird diesem Methyljodhydrin durch KOH 1 Mol. HJ entzogen unter B. der *Verb.* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(OCH_3) : CH_2$, Kp_{15}. 144 bis 145°, Kp_{760}. 262—264° (korr.), D°. 1,073, die durch 20%ig. H_2SO_4 zu *Anisylaceton* verseift wird. Gegen trockenes KOH u. wss. Kalilauge ist das Methyljodhydrin beständig, durch gesätt. $AgNO_3$-Lsg. wird es in einen Salpetersäureester verwandelt, der sich bei der Dest. im Vakuum unter B. von Anisylaceton zers. Mit Mg reagiert

das Methyljodhydrin unerwarteterweise unter Rückbildung von Esdragol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 875—77. [18/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

H. Rupe und E. Busolt, *β-Phenylzimtsäure (β,β-Diphenylacrylsäure).* Die S. $(C_6H_5)_2C:CH\cdot COOH$ bildet sich nach KOHLER u. JOHNSTIN (Amer. Chem. Journ. **33**. 35; C. **1905**. I. 525) in allerdings nur kleiner Menge bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α-Bromzimtsäure; nachdem Vff. vergeblich versucht hatten, durch *Kondensation von Benzophenon mit Malonester* rascher zum Ziel zu kommen, fanden sie schließlich, daß der Ester der zugehörigen β-Oxy-β-phenylhydrozimtsäure zu 95% der Theorie durch *Einw. von Bromessigester auf Benzophenon bei Ggw. von Zink* erhalten wird:

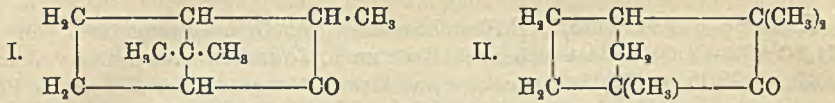
$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CO + Br\cdot CH_2\cdot COOR + Zn =$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}O\cdot ZnBr\\CH_2\cdot COOR\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_2\cdot COOR\end{matrix}.$$

Die freie Oxysäure bleibt beim Dest. unverändert, spaltet aber beim Kochen mit Acetanhydrid W. ab unter B. von β-Phenylzimtsäure. — Die erwähnte Beständigkeit der phenylierten Oxysäure bildet ein Beispiel dafür, welch verschiedenen Einfluß *Phenyl-* u. *Methylgruppen* in dieser Richtung ausüben: Kondensiert man *Acetophenon mit Bromessigester und Zink*, so erhält man direkt *β-Methylzimtsäure*, $(CH_3)(C_6H_5)C:CH\cdot COOH$, da die methylierte Oxysäure, $(CH_3)(C_6H_5)C(OH)\cdot CH_2\cdot COOH$, überhaupt nicht existenzfähig ist. Bei dem angegebenen Verf. erreicht die Ausbeute an β-Methylzimtsäure 90% der Theorie, während bei Benutzung von Jodessigester (SCHROETER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1090; **40**. 1589; C. **1904**. I. 1261; **1907**. I. 1625) sich viel weniger bildet. — *β-Oxy-β-phenylhydrozimtsäureäthylester*, $C_{17}H_{18}O_3$. Nadeln aus verd. A., bei langsamer Ausscheidung zollange Prismen; F. 87°; ll. in organischen Solvenzien, auch in h. W. zl.; die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen rotbraun. — Die Verseifung durch 24-stdg. Kochen mit 25%ig. methylalkoh. Kali ergab 70% der Theorie an *freier Oxysäure*, $C_{15}H_{14}O_3$; perlmutterglänzende Nädelchen aus verd. A.; F. 212°; ll. in A., Eg., Aceton, wl. in Chlf., Ä., Bzl., Lg., swl. in k. W. — Geht bei 3-stdg. Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat in *β-Phenylzimtsäure*, $C_{15}H_{12}O_2$, über; flimmernde Blättchen aus A.; F. 162°; unzers. destillierbar, scheint aber bei der Einw. von Brom oder Bromwasserstoff die COOH-Gruppe leicht abzuspalten; ll. in A., Eg., Ä., Bzl., wl. in h. W. — NH_4-Salz. Büschelförmig vereinigte Nädelchen, zwl. in W. — Ca-Salz. Nadeln. — Ba-Salz. Amorph. — Mg-Salz. Zll., krystallinische M. — Von 4%ig. $KMnO_4$ wird die sodaalkal. Lsg. der S. quantitativ zu *Benzophenon* oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4537—40. 23/11. [4/11.] 1907. Basel. Univ.-Lab. II.) STELZNER.

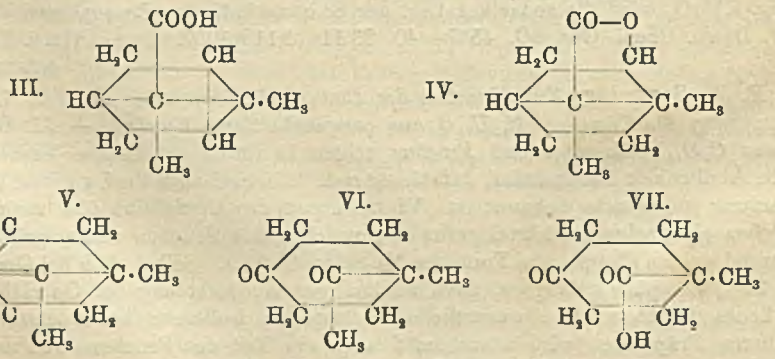
F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (I. Über die Abtrennung des Camphers $C_{10}H_{16}O$ aus campherhaltigem Fenchon. — II. Über das Santen C_9H_{14}.)* *Campher* und *Fenchon* zeigen in ihrem chemischen Verhalten so große Ähnlichkeit miteinander, daß bisher noch kein einfaches Verf. zu ihrer völligen Trennung voneinander bekannt ist. Vf. hat nun in der *Destillation über metallischem Natrium* ein geeignetes Mittel gefunden, welches das Fenchon unangegriffen läßt, während es den Campher in Form des Na-Salzes festhält. Selbst noch bei Gemischen mit 25% Campher gelang es, nach zweimaliger Wiederholung der Operation, einheitliches Fenchon ohne wesentliche Verluste zu isolieren; bei noch campherreicheren Präparaten wird naturgemäß auch ein Teil des Fenchons von dem sich entwickelnden Wasserstoff angegriffen. — Diese Beobachtungen sprechen gegen die Richtigkeit der WALLACHschen Fenchonformel (I.) und stützen die SEMMLERsche

Formel (II.), in welcher kein H-Atom vorhanden ist, das durch die Nachbarstellung des Carbonyls reaktionsfähig werden könnte.



In den *Vorläufen des ostindischen Sandelholzöles*, das zu 90—95% aus α- und β-Santalol besteht, findet sich neben Sesquiterpenen (α- und β-Santalen), Teresantalsäure, Estern und Ketonen ein KW-stoff C_9H_{14}, das *Santen*, welches von F. MÜLLER (Arch. der Pharm. **238**. 366; C. **1900**. II. 479) entdeckt und durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert worden ist. Im Anschluß an die Arbeiten von SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3321; C. **1907**. II. 906), sowie SEMMLER und BARTELT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3101. 4465; C. **1907**. II. 699; **1908**. I. 44) über die Teresantalsäure und die Santalene, ist nunmehr auch die Konstitution des Santens aufgeklärt worden. — Das von HEINE & Co. bezogene Rohmaterial besaß nach der Dest. über Natrium die folgenden Konstanten: Kp_9. 31—33°; D^{20}. 0,863; n_D = 1,46658; optisch-inaktiv. Aus der Mol.-Refr. 39,2 ergibt sich bereits, daß ein einfach ungesättigter bicyclischer KW-stoff vorliegt, und dementsprechend ließ sich dann auch durch die Oxydation mit $KMnO_4$ und Ozon das Vorhandensein einer Doppelbindung nachweisen. Behandelt man eine Bzl.-Lsg. des Santens bei Ggw. von W. 4 Stdn. mit einem kräftigen Ozonstrom und zers. das Prod. mit Wasserdampf, so bleibt in der wss. Lsg. in quantitativer Menge eine *Verb.* $C_9H_{14}O_2$ gelöst: Kp_9. 124—127°; D^{20}. 1,024; n_D = 1,46658; Mol.-Refr. 41,66, berechnet für ein *Diketon* der angegebenen Zus. 41,80. Daß in der Tat ein Diketon vorliegt, ergab sich aus der B. eines *Dioxims*, $C_9H_{16}O_2N_2$ (Krystalle aus Methylalkohol, F. 129°), und eines *Disemicarbazons*, $C_9H_{14}(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$, vom F. 216°. — Bei der Behandlung des Diketons mit alkal. Bromlsg. trat starke Abscheidung von *Bromoform* ein und entstand gleichzeitig eine *Ketonsäure*, $C_8H_{12}O_3$, die als Rohprod. den Kp_9. 175—205° aufwies u. ein *Semicarbazon*, $C_8H_{12}O_2:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, vom F. 168° bildete.

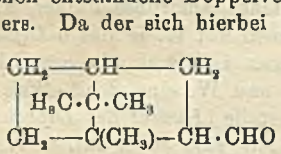
Es ist demnach anzunehmen, daß beim Kochen der *Teresantalsäure* (III.) mit verd. H_2SO_4 sich 1 Mol. H_2O anlagert, worauf die entstandene Oxysäure in das *Lacton* IV. übergeht; durch CO_2-Absprengung erhält man aus diesem das *Santen*, dem hiernach Formel V. zukommt. Das aus diesem bei der Ozoneinw. hervorgehende *Diketon* enthält im Sinne der Formel VI., wie auch die B. von $CHBr_3$ bei der Überführung in die *Ketonsäure* VII. zeigt, eine Methylgruppe:



Unter den im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöles vorhandenen Verbb. stehen demnach in genetischem und chemischem Zusammenhange: einerseits die

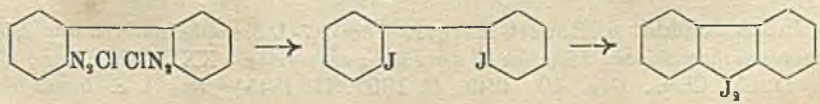
tricyclischen und bicyclischen Santalole und Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, andererseits die tricyclische Teresantalsäure und das bicyclische Santen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4591—98. 23/11. [13/11.] 1907. Berlin. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

J. **Houben** u. **Hans Doescher**, *Über den Hydropinencarbonsäurealdehyd.* Im Anschluß an die Verss. HOUBENS über die Einw. von CO_2 u. O auf die aus Pinenhydrochlorid, Bornyl- u. Isobornylchlorid erhältlichen Mg-Derivate haben Vff. nunmehr das *Hydropinenmagnesiumchlorid* mit *Methylformanilid* (vgl. HOUBEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 490; C. **1904**. I. 804) in Rk. gebracht u. die nach 8-stünd. Kochen entstandene Doppelverb. $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(OMgCl)(C_{10}H_{17})$ mit Eis + verd. S. zers. Da der sich hierbei bildende *Hydropinencarbonsäurealdehyd* nebenstehender Formel leicht veränderlich ist, so führt man ihn am besten gleich in die *Bisulfitverb.* über (Ausbeute 23—24 g aus 50 g $C_{10}H_{17}Cl$). Gelbliche Blättchen, swl. in A., unl. in Ä.; zers. sich beim Erhitzen und löst sich in W. unter Abscheidung des *freien Aldehyds* als krümliche, intensiv nach Campher riechende M., die sich rasch oxydiert und mit Wasserdampf sehr flüchtig ist; der sich beim Zutritt von Luft sofort bedeutend erniedrigende F. scheint oberhalb 120° zu liegen. Ausbeute 16 g. — Oxim und Semicarbazon des Aldehyds werden am besten direkt aus der Bisulfitverb. dargestellt. — *Oxim*, $C_{11}H_{19}ON$. In den meisten organischen Solvenzien ll. Nädelchen (aus PAe.), deren Geruch an Campheroxim erinnert; F. 60 bis 61°; Kp_{13}. 143°; bei 3-stünd. Kochen mit Acetanhydrid entsteht ein aus A. oder Eg. krystallisierender Körper. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}ON_3$. Nädelchen aus 60%ig. A. oder aus Bzl.; F. 220°; swl. in Lg., PAe. — Das *Methylformanilid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CHO$, wurde durch 6-stünd. Kochen von Methylanilin mit wasserfreier Ameisensäure nahezu quantitativ als gelbliches Öl vom Kp_{760}. 263°, bezw. Kp_{11}. 121° gewonnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4576—79. 23/11. [12/11.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.



A. **Slingervoet Ramondt**, *Zusammenstellung der wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Gesamtgebiet des Kautschuks.* (Ausgelassen sind botanische Betrachtungen, zahlreiche Patentschriften und kurze Artikel unbedeutenden Inhalts.) (Gummi-Ztg., Dresden **21**. 1047—51. 1076—79. 1096—1100. 1123—27.) ALEXANDER.

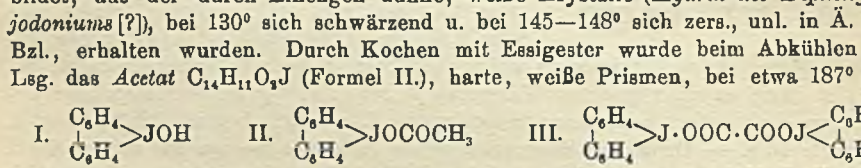
Luigi Mascarelli, *Über Derivate des Diphenyljodoniumhydrats. Eine neue Klasse von heterocyclischen Substanzen, die Jod in geschlossener Kette enthalten. o-Dijoddiphenyl* gibt leicht das Chlorid des entsprechenden *Dijodosoderivates*, $Cl_2J \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$, das mit verd. KOH das *o-Dijodosodiphenyl*, $OJ \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot JO$, ergibt, aus dem beim Kochen mit W. *o-Dijododiphenyl*, $O_2J \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot JO_2$, erhalten wird. Mit feuchtem Silberoxyd bildet die Dijodoso- u. die Dijodoverb. eine alkal. Fl., die alle Rkk. der Jodoniumbasen zeigt und beim Einengen das Hydrat des *Diphenylenjodoniums* (Formel I.) abscheidet. Das Jodid dieser Base erwies sich als identisch mit dem bei der Darst. des o-Dijoddiphenyls erhaltenen braunen Pulver (s. u.). Augenscheinlich tritt bei der Umwandlung der Tetrazoverb. in Dijoddiphenyl eine Wanderung der Jodatome im Molekül unter B. des mit dem o-Dijoddiphenyl isomeren Diphenylenjodoniumjodürs ein gemäß dem Schema:



Tetrazoverb. o-Dijoddiphenyl Jodür des Diphenylenjodoniums.

Diese Umlagerung entspricht dem Übergang von Diaminodiphenyl in Carbazol.

Experimenteller Teil. *o-Dijoddiphenyl*, $C_{12}H_8J_2$. o-Diaminodiphenyl, F. 81°, von TÄUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 198), wird diazotiert, das Salz des Tetrazoprod. mit KJ-Lsg. zers. u. mit Ä. extrahiert. Nadelförmige, weiße Krystalle (aus wss. A.), F. 108°. Aus dem in Ä. unl. braunen Pulver wurde neben Carbazol das Isomere des o-Dijoddiphenyls, das *Diphenylenjodoniumjodür*, $C_{12}H_8J_2$, hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver, F. 210—211°, isoliert. — *Tetrachlorür des o-Dijodosodiphenyls*, $C_{12}H_8J_2Cl_4$. B. beim Durchleiten eines langsamen Cl-Stromes durch eine Chlf.-Lsg. von o-Dijoddiphenyl. Gelbe Krystalle, F. 130—135° unter Zers., die bei zweitägiger Einw. von 4%ig. KOH das *o-Dijodosodiphenyl*, gelbliches, amorphes Pulver, F. 109 bis 110°, ergeben. Dieses verwandelt sich beim Kochen mit W. in das *o-Dijododiphenyl*, weiße, dünne Krystalle, gegen 280° sich zers. Letzteres gibt mit KJ das obige *Diphenylenjodoniumjodür* (s. o.), das mit Ag_2O und W. eine stark alkal. Lsg. bildet, aus der durch Einengen dünne, weiße Krystalle (*Hydrat des Diphenylenjodoniums* [?]), bei 130° sich schwärzend u. bei 145—148° sich zers., unl. in Ä. und Bzl., erhalten wurden. Durch Kochen mit Essigester wurde beim Abkühlen der Lsg. das *Acetat* $C_{14}H_{11}O_2J$ (Formel II.), harte, weiße Prismen, bei etwa 187° sich



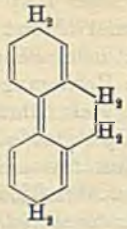
bräunend u. bei 195,5° unter Zers. schm., erhalten. Kryoskopische Molekulargewichtsbestst. ergaben 376 statt 338 der Theorie. Die ursprüngliche alkal. Lsg. fällt mit den meisten SS. oder Alkalisalzen; das Chlorid ist ein weißer, voluminöser Nd., Bromid u. Jodid ist gelblich, Sulfat, Phosphat u. Nitrat sind weiß, Chromat u. Dichromat gelb. — *Oxalat* (Formel III.), farblose Prismen (aus A.), an der Luft sich gelb bis rot färbend, F. 191—192° unter Zers. — Die diesen Salzen zugrunde liegende Base wird auch aus dem Dijodoso- u. dem Dijododiphenyl durch feuchtes Ag_2O erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 562—67. 20/10. 1907. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

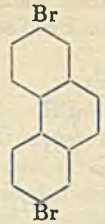
A. Tschitschibabin, *Über einige phenylierte Derivate des p,p-Ditolyls.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 925—36. 30/10. 1907. — C. **1907**. II. 56.) LUTZ.

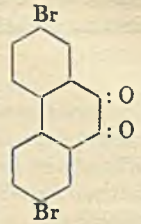
F. M. Jaeger, *Über Halogenderivate des Benzophenons und des Di- und Triphenylmethans.* 1. *2-Brombenzophenon* (MONTAGNE Darsteller). Aus A. große, farblose, stark glänzende, monoklin-prismatische Krystalle, F. 42°. 0,5045 : 1 : 0,9322, β = 96° 35,5′. Nach c gestreckt. Spaltbarkeit deutlich nach m, sehr gut nach c. D^{14}. 1,517. — 2. *Phenylindoxazen* (MONTAGNE Darsteller). Aus Ä. hochglänzende, abgeplattete Nadeln oder Tafeln, F. 84°, rhombisch-bipyramidal, 0,7905 : 1 : 1,2600. Spaltbarkeit vollkommen nach {010}, gut nach {100}. D^{15}. 1,295. — 3. *Tri-p-bromtriphenylmethan* (FISCHER Darsteller) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 336; C. **1905**. I. 530), rhombisch-bipyramidal, 0,5896 : 1 : 0,9003, D^{15}. 1,752. Über alle übrigen aufgeführten Verbb. ist bereits früher berichtet worden (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **24**. 127; **25**. 384—405; **26**. 275; C. **1905**. I. 1325; **1907**. I. 475—77; II. 1243). (Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 50—60. 12/11. 1907. Zaandam.) ETZOLD.

Julius Schmidt u. **Robert Mezger**, *Über 2,7-Dibromphenanthren und 2,7-Dibromphenanthrenchinon.* (*Studien in der Phenanthrenreihe.* XXII. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4240; C. **1907**. II. 1845.) Das l. c. beschriebene α-Tetrahydrophenanthren (I.) gibt mit Br ein Dibromphenanthren, das entsprechend seiner Oxydation zu 2,7-Dibromphenanthrenchinon (III.) das 2,7-Derivat ist. — An-

schließend an die Arbeiten von SCHMIDT u. SÖLL über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Körperfarbe bei Phenanthrenchinonderivaten wurde das *Dioxim*

I. 

II. 

III. 

des 2,7-Dibromphenanthrenchinons und seine Abkömmlinge untersucht; es ergab sich folgende Reihe:

IV.	V.	VI.
$Br \cdot C_6H_3 \cdot C : O$	$Br \cdot C_6H_3 \cdot C : N \cdot OH$	$Br \cdot C_6H_3 \cdot C : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	$Br \cdot C_6H_3 \cdot C : N$
$Br \cdot C_6H_3 \cdot C : O$	$Br \cdot C_6H_3 \cdot C : N \cdot OH$	$Br \cdot C_6H_3 \cdot C : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	$Br \cdot C_6H_3 \cdot C : N$ $>O$
feurig ziegelrot	hell ockergelb	leuchtend gelb	farblos.

Auch hier wird, wie in der Phenanthrenchinondioximreihe, aus einer gelbgefärbten chinoiden Verb. durch Abspaltung von W. eine Substanz erhalten, die den gleichen Kern enthält, wie die erste, aber farblos ist. Andererseits weisen die Diacetylverbb. des Phenanthrenchinondioxims u. des 2,7-Dibromphenanthrenchinondioxims einen bemerkenswerten Unterschied auf, indem das erstere farblos, das letztere gelb gefärbt ist. Da eine konstitutionelle Verschiedenheit in dem Kern dieser beiden Verbb. nicht anzunehmen ist, so ergibt sich, daß ein und derselbe chinoide Kern Veranlassung gibt zur B. eines farblosen oder eines gefärbten Derivats, je nachdem am Kohlenstoff desselben Wasserstoff oder Brom gebunden ist.

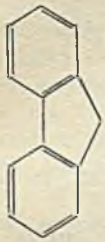
Läßt man auf das α-Tetrahydrophenanthren Brom in Chlf. zunächst in der Kälte, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade einwirken, so erhält man neben geringen Mengen *9-Bromphenanthren* das *2,7-Dibromphenanthren* (II.); Nadeln aus A., F. 199—200°; sll. in Chlf. und CS_2; l. in Bzl., weniger l. in Eg. und Ä.; wl. in Methylalkohol u. A. — Bei der Oxydation des 2,7-Dibromphenanthrens mit CrO_3 in w. Eg.-Lsg. entsteht das *2,7-Dibromphenanthrenchinon.* — Durch Hinzufügen einer konz. wss. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin zu einer sd. absol.-alkoh. Lsg. des Chinons wird in Ggw. von Bariumcarbonat das *Dioxim* (IV.) erhalten; hell- oder ockergelbe Nadeln aus A., F. 290° unter Zers.; l. in Ä. und Bzl., weniger l. in Methylalkohol und A., fast unl. in Chlf., Eg., CS_2; l. in k. konz. H_2SO_4 mit weinroter, in der Wärme mit gelber Farbe. — Zur Darst. der *Diacetylverb.* (V.) suspendiert man das Dioxim in Acetanhydrid und leitet HCl ein; schwefelgelbe Nadeln, F. 250° unter Zers.; l. in Eg., Acetanhydrid und Bzl., sonst wl.; es gibt beim Kochen seiner alkoh. Lsg. mit Tierkohle das Dioxim. — Das *2,7-Dibromphenanthrofurazan* (*Anhydrid des 2,7-Dibromphenanthrenchinondioxims*, VI.) entsteht beim Schütteln des Dioxims mit NaOH u. Benzoylchlorid in Ggw. von Bzl.; farblose Nadeln aus A., F. 306°; l. in CS_2 und Chlf., sonst wl.; l. in k. konz. H_2SO_4 mit smaragdgrüner Farbe, die in der Wärme in Rotgelb umschlägt; es wird durch HNO_3 + konz. H_2SO_4 nitriert. — *Pikrat des 9-Bromphenanthrens*, $C_{14}H_9Br \cdot C_6H_3O_7N_3$ Gelbe Nadeln aus A., F. 118°, sll. in Chlf.; ll. in Bzl. u. Eg., zl. in Methylalkohol A., Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4560—66. 23/11. [7/11.] Stuttgart. Technische Hochschule. Lab. f. allgem. Chemie.) SCHMIDT.

Julius Schmidt u. **Robert Mezger**, *Über Hydrierung des Fluorens.* Hydrie-

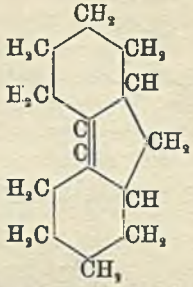
rungsversuche des Fluorens (I.) mittels Na + Amylalkohol oder HJ + P unter Bedingungen, die nach SCHMIDT und SÖLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4240; C. **1907**. II. 1845) beim Phenanthren die Anlagerung von 2 oder 4 Atomen Wasserstoff bewirkten, verliefen resultatlos. Bei Temperaturen von 175° und höher findet unter den beim Phenanthren angegebenen Bedingungen auch hier Hydrierung statt, führt aber stets zu dem *Dekahydrofluoren* (II.). — Das von LIEBERMANN u. SPIEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 181) beschriebene *Fluorenperhydrür*, $C_{13}H_{22}$, konnte nicht erhalten werden. — Die kurzen Angaben von GUYE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 4. 266) über das Dekahydrofluoren erfordern eine Ergänzung und Berichtigung. — Das *Octohydrofluoren* von GUYE existiert nicht und dürfte im wesentlichen *Dekahydrophenanthren* gewesen sein. — Zur Darst. des *Dekahydrofluorens* erhitzt man zweckmäßig Fluoren mit HJ (D. 1,96) und rotem P in einem mit CO_2 gefüllten Rohr langsam innerhalb 4 Stdn. auf 175° und hält dann 10 Stdn. auf dieser Temperatur. Das Dekahydrofluoren ist ein Öl vom Kp_{757}. 258°; D^{20}_4. 1,012; n_D^{20} = 1,5060; l. in Chlf., CS_2, Bzl. und Lg., in ca. 15 Tln. Eg., 20 Tln. A. und 30 Tln. Methylalkohol; es wird von konz. HNO_3 nitriert; beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 gibt es unter allmählicher Lösung folgende Farben: gelb, gelbrot, weinrot, violett, dunkelviolett. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ treten erst gelbbraune, dann dunkelviolette Färbungen auf. Beim Verdünnen der violetten Lsg. geht die Färbung in Blaugrün über. — Zur Wiederholung des LIEBERMANN-SPIEGELschen Vers. wurde Fluoren mit HJ (D. 1,70) und rotem P in einem mit CO_2 gefüllten Rohr 13 Stdn. auf 250° erhitzt; es wurden neben geringen Mengen unveränderten Ausgangsmaterials nur die Dekahydroverb. erhalten. — Das gleiche Prod. lieferte eine Wiederholung des Vers. von GUYE, Erhitzen von Fluoren mit HJ (D. 1,70) und rotem P innerhalb 8 Stdn. auf 250°; ein Prod. vom Kp. 272 bis 273° konnte nicht isoliert werden. Da GUYE nach seiner Angabe phenanthrenhaltiges Fluoren verwandte, so dürfte er neben Dekahydrofluoren das *Dekahydrophenanthren* vom Kp. 272—275° in Händen gehabt haben. — Durch weitere Verss. wurde gezeigt, daß das Fluoren durch HJ u. P einerseits bei 150° nicht verändert wird, andererseits aber auch bei höheren Temperaturen (300°) nicht mehr als zehn Atome Wasserstoff anlagern kann. — Auch die Hydrierung des Fluorens nach SABATIER und SENDERENS bei 150° ergab das Dekahydrür. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4566—70. 23/11. [7/11.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allg. Chem.)

SCHMIDT.

I.



II.



L. Rosenthaler, *Zur Einteilung der Glucoside.* Vf. bezeichnet die Glucoside als Verbb. von Kohlehydraten (einschließlich Dextrin etc.) mit organischen Nichtkohlehydraten (*Aglykonen*), die unter Aufnahme von W. in ihre Komponenten gespalten werden können. Nach dieser Definition sind also die Osazone, die Verbb. der Glucuronsäure und des Mannits, sowie die Additionsprodd. der Kohlehydrate, wie Glucose-Acetaldehyd, keine Glucoside, doch werden die Glucuronsäure- und Mannitverbb. anhangsweise in der Einteilung aufgeführt. Die vom Vf. gegebene Einteilung baut sich auf der Konstitution der Aglykone als Haupteinteilungsprinzip auf; die Nebeneinteilung ist mit Hilfe der Kohlehydrate durchgeführt worden. Die Aglykone zerfallen in N-freie, N-haltige u. N- u. S-haltige; ihre weitere Gliederung erfolgt nach den in der organischen Chemie üblichen Grundsätzen, also etwa in

aliphatische, hydrocyclische, aromatische u. heterocyclische Aglykone. Schwierigkeiten macht nur die Unterbringung derjenigen Glucoside, deren Aglykon aus mehreren Körpern besteht. Bezüglich der weiteren Einzelheiten der Einteilung sei auf das Original verwiesen. (Pharm. Zentralhalle **48**. 949—55. 14/11. 1907. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

I. **W. Brandel**, *Pflanzenfarbstoffe.* Fortsetzung von Pharmaceut. Review **25**. 257; C. **1907**. II. 1914. Vf. gibt eine Übersicht über die zu den vorher besprochenen Naphthochinonen gehörigen Hydrochinone u. Chinhydrone und erörtert ihre Eigenschaften, besonders auch im Vergleich zu den entsprechenden Verbb. der Benzolreihe. Im Anschluß daran finden die Oxyverbb. der Naphthochinone u. -hydrochinone, das *Juglon* (u. auch *Hydrojuglon* = Trioxynaphthalin), sowie das *Naphthazarin* Erwähnung. Weiterhin geht Vf. auf die vom Diphenyl u. dessen Alkylderivaten sich ableitenden Chinone (Phenylbenzochinon u. a.) und die aus ihnen erhältlichen Verbb. darunter das *Cedriret* u. *Cörulignon*, sowie das eine Oxyverb. des Amylennaphthochinons darstellende *Lapachol* ein. Zum Schlusse bespricht er das V. von Derivaten des Diphenylketons und Euxanthons, als deren Muttersubstanzen die bisher im pflanzlichen Organismus nicht aufgefundenen KW-stoffe Diphenylmethan, -äthan u. -propan gelten können. Die meisten dieser Farbstoffe lassen sich mit Rücksicht auf ihre Konstitution nach Vf. in die beiden Gruppen: 1. Oxy- u. Methoxyverbb. des Diphenylketons und 2. Oxy- und Methoxyverbb. des Xanthons einordnen; als Glieder der ersten dieser Gruppen pflanzlicher Farbstoffe werden das *Cotoin*, das *Maclurin* und das *Kinoin*, als solche der Xanthongruppe das *Euxanthon*, das *Gentiscin* und dessen Methyläther, das *Gentisin*, sowie das *Datiscetin* aufgeführt. Als Tetraoxyverb. eines Phenylphenyläthylketons kann das öfters als Glucosid gefundene *Phloretin* angesehen werden. (Pharmaceut. Review **25**. 332—39. Nov. 1907.) HELLE.

A. Michaelis u. **Georg Mielecke**, *Über die Nitrosoverbindungen der Pseudopyrine und über 2-Alkylanilopyrine.* In der Pyridinreihe (MICHAELIS, LIEBIGS Ann. **339**. 117; C. **1905**. I. 1398) sind bis jetzt nur Nitrosoverbb. der Antipyrine bekannt, während Thio-, Seleno- u. Anilopyrine derartige Verb. nicht geben. Im Gegensatz hierzu bilden die den Pyrinen isomeren Pseudopyrine ausnahmslos Nitrosoderivate, wie dies kürzlich MICHAELIS, DORN u. VON DER HAGEN (LIEBIGS Ann. **352**. 190; C. **1907**. I. 1045) auch für die Pseudothio- und -selenopyrine gezeigt haben. Das gleiche gilt nach den Verss. der Vfl. auch für das *Pseudoanilopyrine* und seine höheren Homologen, die in der Stellung 5 ein höheres Alkyl enthalten. Auch die *Pseudoantipyrine* geben Nitrosoverbb., doch scheinen diese schwer isolierbar zu sein. So färbt sich eine Eg.-Lsg. von *1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazol* (*Pseudoäthylantipyrin*) mit $NaNO_2$ intensiv grün und scheidet dann auf Zusatz von W. ein grünes Öl aus, das sich schnell dunkel färbt und keine krystallisierte Verb. liefert. — Das *4-Nitrosopseudoanilopyrin* (I.) wird durch Hinzufügen einer konz. wss. Lsg. von $NaNO_2$ zu einer Lsg. von Pseudoanilopyrin in Eg. und Fällen der Lsg. mit W. erhalten; blatt- oder tafelartige Krystalle aus Ä. + PAe., F. 89°; ll. in A., Ä., Essigäther, swl. in PAe. Es färbt eine Lsg. von Phenol in H_2SO_4 rot; beim Eingießen der Lsg. in viel W. u. Übersättigen mit NaOH geht die Färbung in Grün über. Die gleiche Rk. zeigen alle weiter unten beschriebenen Nitrosoverbb. — $C_{17}H_{16}ON_4 \cdot HCl$. Gelbe Nadeln; schm. bei 156° unter Aufschäumen, wird durch W. unter Abgabe von HCl zersetzt.

Die Darst. der höheren Homologen des Pseudoanilopyrins, bezw. deren Nitrosoverbb. erforderte die Gewinnung der 2-Alkylanilopyrine. Letztere werden nach zwei Methoden erhalten. 1. Man führt die 2-Alkylantipyrine mittels $POCl_3$ in die Antipyrinchloride und diese durch Erhitzen mit Anilin in die

2-Alkylanilinopyrine über. 2. Man stellt aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol durch Erhitzen mit Jodalkylen die entsprechenden Jodalkylate (= jodwasserstoffsauren Salze der 2-Alkylanilopyrine) dar und scheidet aus der wss. Lsg. derselben durch NaOH die freien Pyrine ab. Es wurden so das 2-Äthyl-, 2-Propyl- und 2-Benzylanilopyrin und aus diesen über die Jodmethylate die Pseudoanilopyrine gewonnen. — Das *2-Äthylanilopyrin* (II.) wird aus Ä. + PAe. in gelblichen, monoklinen

I. $N(C_6H_5)$——$C \cdot N \cdot (CH_3) \cdot C_6H_5$
$N : C(CH_3) \cdot C \cdot NO$

II. $C_6H_5 \cdot N$ ⟨ C ═ CH ; $N \cdot C_6H_5$; $N(C_2H_5) : C \cdot CH_3$

Krystallen vom F. 69,5° erhalten, sd. bei 22 mm und 230° unter teilweiser Zers., l. sich in A., Ä., Bzl., wenig in Lg. u. PAe.; seine alkoh. Lsg. reagiert alkal. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln. — $(C_{18}H_{19}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Blättchen aus A., F. 199°. — $C_{18}H_{19}N_3, HJ$. Nadeln aus W., F. 182°, wl. in k. W., ll. in h. W. u. in A.; ist identisch mit dem Jodmethylat des Phenylmethylanilinopyrazols. — Pikrat, $C_{18}H_{19}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen aus A., F. 131°. — $C_{18}H_{19}N_3 \cdot H_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 178°. — Mit Alkyljoden verbindet sich das Äthylanilopyrin bei gelindem Erwärmen. — *Jodmethylat* (III.), Nadeln aus A., F. 159°. — *Jodäthylat*, $C_{18}H_{19}N \cdot C_2H_5J$. Krystalle, F. 146°. — *Jodpropylat*, $C_{18}H_{19}N \cdot C_3H_7J$. Blättchen, F. 107°. — *Jodbenzylat*, F. 187°. — *Jodacetylat*, F. 180,5°. — Durch Dest. des Jodäthylats des Äthylanilopyrins entsteht das *Pseudoäthylanilopyrin* (IV.), gelbes

III. $C_6H_5 \cdot N$——$C \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$
$C_2H_5 \cdot N(J) : C(CH_3) \cdot CH$

IV. $C_6H_5 \cdot N$——$C \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$
$N : C(CH_3) \cdot CH$

Öl, Kp_{20}. 235°; l. in verd. HCl; wird aus dieser Lsg. durch W. wieder gefällt, regeneriert beim Erhitzen mit C_2H_5J im Rohr das Jodäthylat des Äthylanilopyrins. — $(C_{18}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Blättchen, F. 189°. — *4-Nitrosoverb.*, $C_{18}H_{18}N_3 \cdot NO$. Dunkelgrüne Krystalle aus Ä. + PAe., F. 98°. — $C_{18}H_{18}ON_4 \cdot HCl$. Gelbe Nadeln. F. 140°.

Das *2-n-Propylanilopyrin* (V.) krystallisiert in hellgelben Nadeln vom F. 50°. — $(C_{19}H_{21}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen, F. 197°. — $C_{19}H_{21}N_3 \cdot HJ$. Nadeln, F. 173,5°. — *Jodmethylat*, F. 179°. — *Jodäthylat*, F. 118°. — *Jodpropylat*, F. 154 bis 155°. — Durch Dest. des Jodpropylats unter vermindertem Druck wird das *Pseudo-n-propylanilopyrin* (VI.) erhalten; monokline Krystalle aus A., F. 74°; ll. in

V. $C_6H_5 \cdot N$ ⟨ C ═ CH ; $N \cdot C_6H_5$; $N(C_3H_7) : C \cdot CH_3$

VI. $C_6H_5 \cdot N$——$C \cdot N(C_3H_7) \cdot C_6H_5$
$N : C(CH_3) \cdot CH$

organischen Lösungsmitteln, wl. in W. — Pt-Salz, F. 156°. — *4-Nitrosoverb.*, $C_{19}H_{20}N_3 \cdot NO$. Grüne Krystalle; F. 73°. — $C_{19}H_{20}ON_4 \cdot HCl$. Gelb; F. 129°. — Beim Erhitzen des Anilinophenylmethylpyrazols mit überschüssigem Benzylchlorid im Rohr auf 150° entsteht das *2-Benzylanilopyrin* (VII.); hellgelbe Nadeln aus Ä. + PAe.,

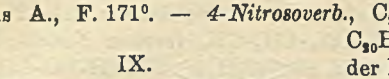
VII. $C_6H_5 \cdot N$ ⟨ C ═ CH ; $N \cdot C_2H_5$; $N(CH_2 \cdot C_6H_5) : C \cdot CH_3$

VIII.
$C_6H_5 \cdot N$——$C \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
$N : C(CH_3) \cdot CH$

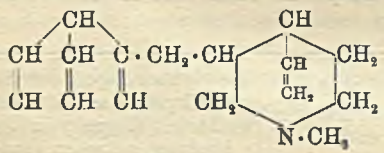
F. 84°. — $C_{23}H_{21}N_3 \cdot HCl$. Krystallwasserhaltige Rhomboeder, F. 99°. — Pt-Salz, Rotgelbe Nadeln, F. 206°. — HJ-Salz, F. 169°. — $(C_{23}H_{21}N_3)_2H_2Cr_2O_7$, F. 172°. — *Jodmethylat*, F. 137°. — *Jodäthylat*, F. 149°. — *Jodpropylat*, F. 159°. — *Chlorbenzylat*, $C_{30}H_{23}N_3Cl$. Nadeln mit 2 Mol. W., F. 75°. — Bei der Dest. unter vermindertem

Druck gibt das Chlorbenzylat das *Pseudobenzylanilopyrin* (VIII.); gelbliche Blättchen aus absol. A., F. 83°; Kp_{18}. 260°. — $(C_{23}H_{21}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 171°. — *4-Nitrosoverb.*, $C_{23}H_{20}N_3(NO)$. Hellgrüne Nadeln, F. 70°. — $C_{20}H_{20}ON_4 \cdot HCl$. Gelbe Nadeln, F. 134°. — Bei der Dest. des Jodmethylats des Iminopyrins unter vermindertem Druck wird das *Pseudoiminopyrin* (IX.) als farbloses Öl erhalten. — Es gibt in essigsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ die *4-Nitrosoverbindung*, $C_{11}H_{12}N_3 \cdot NO$; grüne Krystalle aus Ä., F. 139°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4482 bis 4488. 23/11. [26/12.] 1907. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

IX.



Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Spartein. Anwendung der Hofmannschen Reaktion beim Spartein, Methylhemisparteïlen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 261; C. **1905**. II. 772.) Die Zers. der quaternären Ammoniumhydrate erfolgte hier im Vakuum bei Temperaturen unterhalb 100°. Das rohe *Methylspartein* ($[\alpha]_D$ = —25° 2′ in alkoh. Lsg.) wird bei der Einw. von CH_3J nur zu 66% methyliert. Die wss. Lsg. des von der nicht methylierten Fraktion befreiten Jodmethylats lieferte alsdann ein rohes *Dimethylspartein* vom $[\alpha]_D$ = +0° 61′, welches bei der Behandlung mit überschüssigem Jodmethyl das *Dijodmethylat*, $C_{15}H_{24}(CH_3)_2N_2(CH_3J)_2 \cdot H_2O$, lieferte. Dieses durch Krystallisation gereinigte Dijodmethylat ging bei der Einw. von 2 Mol. feuchtem Ag_2O in das *Tetramethylsparteiniumdihydrat*, $C_{15}H_{24}(CH_3)_2N_2(CH_3OH)_2$, über, welches seinerseits bei der Zers. das *Methylhemisparteïlen*, $C_{16}H_{25}N$, Fl., Kp_{15}. 160—161°, $[\alpha]_D$ = +156° 5′ (in alkoh. Lsg.), lieferte. Dieses Methylhemisparteïlen ist am N methyliert und besitzt vier Doppelbindungen; Mol.-Refr. = 76,12, ber. 76,11. — Das *Hemisparteïlen* (l. c.) enthält wahrscheinlich eine mehr oder weniger große Menge von Methylhemisparteïlen. Es folgt hieraus, daß bei der HOFMANNschen Rk. der Abbau des Sparteins ein viel weitgehender ist, als anzunehmen war; er betrifft 5 Piperidinkerne anstatt 3. Von den 6 Piperidinkernen des Sparteins (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 328; C. **1905**. I. 772) enthält das Methylhemisparteïlen (s. nebenst.) nur noch einen. Ein Dijodmethylat bildet sich im Laufe der HOFMANNschen Rk. nur im Dimethylsparteinstadium. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 815—17. [11/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.



R. Fosse, *Einwirkung von Harnstoff, Thioharnstoff, Urethan und einigen Amiden auf das Xanthydrol.* Die OH-Gruppe des Xanthydrols verbindet sich leicht mit einem H-Atom einer gewissen Anzahl von primären Amiden unter Austritt von 1, bezw. 2 Mol. W. u. B. von Monoxanthylmonoamiden, bezw. Dixanthyldiamiden. Diese Körper spalten sich leicht unter dem Einfluß von Halogenwasserstoffsäuren in das entsprechende Amid u. Xanthylsalz. — *Dixanthylharnstoff*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH \cdot CO \cdot NH(CH<[C_6H_4]_2>O)$, schwach rosa gefärbte Nadeln, schm. unter Zers. zwischen 250 u. 258°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, beständig gegen sd. wss. Alkalilaugen, unl. in sd. W., wl. in sd. A. — *Dixanthylthioharnstoff*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH \cdot CS \cdot NH(CH<[C_6H_4]_2>O)$, Nadeln aus sd. Eg., schm. im Capillarröhrchen unter Zers. unterhalb oder oberhalb 200°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — *Xanthylphenylthioharnstoff*, $(O<[C_6H_4]_2>O) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln, färben sich oberhalb 170° grün, um bei höherer, von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängiger Temperatur zu einer blauen, rasch in Braun übergehenden Fl. zu schm. — *Xanthylurethan*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$, Nadeln, F. im Capillarrohr 168—169°. —

Xanthylacetamid, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH\cdot CO\cdot CH_3$, weiße Nadeln, F. auf dem Hg-Bad bei 245° unter Sublimation, im Capillarrohr 238—244°. — *Xanthylpropionamid*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$, farblose Nadeln, F. im Capillarrohr 211—214°. — *Xanthylbutyramid*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, farblose Nadeln, F. im Capillarrohr 186—187°. — *Xanthylisovaleramid*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, weiße Nadeln, F. im Capillarrohr 182—184°. — *Xanthylphenylacetamid*, $(O<[C_6H_4]_2>CH)NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, Nadeln, F. im Capillarrohr 196—197°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 813—15. [11/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

Andrew Hunter, *Über die Verbindungen der Protamine mit anderen Eiweißkörpern.* Nach der Beobachtung von KOSSEL (Dtsch. med. Wochenschr. **1894**) vereinigen sich gewisse Protamine in schwach alkal. Lsg. mit anderen Eiweißkörpern unter B. eines Nd. — Vf. konnte im weiteren Verfolg dieser Tatsache bei folgenden Eiweißsubstanzen in schwach ammoniakal. Lsg. eine Fällung mit Clupein erzielen: kryst. Eieralbumin, Casein, Hemielastin, Leim, Edestin, Heteroalbumose, Protalbumose, hingegen keine Fällung mit Elastinpepton, Deuteroalbumose, Histopepton. Ferner trat Niederschlagbildung bei Alkalialbuminat und bei Histonsulfat in Ggw. von wenig Natron, bezw. Natriumcarbonat auf. Einige untersuchte Polypeptide gaben keine Rk. mit Protamin. — Die entstandenen Verbb. zeigen je nach der Natur des mit Clupein verbundenen Eiweißstoffes verschiedene Eigenschaften. Besonders weicht das Leimprotamin in seinen Löslichkeitsverhältnissen von den übrigen Prodd. ab. Auch die Mengenverhältnisse, in welchen sich die beiden Komponenten verbinden, sind durchaus verschieden. Für die Feststellung dieser Größe wurde die Tatsache benutzt, daß Protamine in schwach alkal. Lsg. durch pikrinsaures Natrium quantitativ gefällt werden, während die Albumosen unter den gewählten Bedingungen in Lsg. bleiben, ferner, daß die Verb. „Protamin-Eiweiß" durch Pepsinverdauung in ihre Komponenten gespalten wird. Die Ergebnisse gibt folgende Tabelle wieder:

Mit Clupein verbundener Eiweißkörper	Auf 100 Tle. N der Protamin-Eiweißverb. sind im Protamin enthalten	Gewichtsmengen der Eiweißkörper, die mit 1 Gewichtsteil Clupein in Verbindung getreten sind
Alkalialbuminat	34,36	—
Ovalbumin	29,31	4,1
Leim	22,79	4,8
Hemielastin	22,71	5,2
Casein	39,17	2,5
Edestin	13,95	8,5

(Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 526—38. 22/11. [27/10.] 1907. Heidelberg. Physiol. Inst. der Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

Bengt Lidforss, *Die wintergrüne Flora.* Aus der umfangreichen, vorwiegend botanischen Arbeit seien folgende Ergebnisse hervorgehoben. Chlorophyllhaltige Zellen sind im Winter stärkefrei, dabei aber meist reich an reduzierenden Zuckerarten. Aus dieser, an großem Versuchsmaterial vom Vf. bestätigten Tatsache wird die biologische Bedeutung der winterlichen Zuckeranhäufung in der Eigenschaft der Zuckerlsgg., der Pflanze einen Kälteschutz zu besorgen, erkannt. Die Ursache dieses Schutzes besteht nach des Vf. Verss. mit Eiweiß- u. Zuckerlsgg. darin, daß

der Zucker das Plasma gegen Erfrieren schützt, indem er die sonst beim Gefrieren eintretende Denaturierung der im Plasma enthaltenen Eiweißkörper verhindert. (Sep. v. Vf. 1—76. [30/4.] 13/11. 1907. Lund. Univ.) LÖB.

K. Bing u. P. Alexander, *Über Murac.* Unter diesem Namen wird neuerdings ein Naturprod. in den Handel gebracht, das angeblich von einer Sapotacee stammt und in seinen Eigenschaften zwischen Kautschuk, Guttapercha und Balata stehen soll. Eine von den Vff. untersuchte Probe enthielt: W. (einschließlich Spuren aromatischer Stoffe) 12,3%, Mineralstoffe 4,3%, organische Verunreinigungen 5,5%, Harz 37,8% (verseifbare Anteile 6,0%, unverseifbare Anteile 31,8%, guttaartige Substanz 40,1% (α-Murac 23,1%, β- + γ-Murac 17,0%). (Gummi-Ztg. Dresden **21**. 1259—60.) ALEXANDER.

Marin Molliard, *Einfluß der Konzentration von Zuckerlösungen auf die Entwicklung der Stacheln bei Ulex europaeus (Heideginster).* Bei höheren Zuckerkonzentrationen wird die Entw. der Pflanze in Ggw. der nötigen Mineralsalze aufgehalten; übersteigt die Konzentration die des Samens an Glucose nicht, so nimmt die Entw. ihren Fortgang. Die Zuckerlsg. wirkt ähnlich, wie Dürre oder starkes Licht, die eine zu hohe Konzentration in den Zellen schaffen, hemmend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 880—81. [18/11.* 1907.].) LÖB.

G. Olivi, *Untersuchungen über das Hypothermolysin.* Die Kälte (von +1° bis +2°) verändert die roten Blutkörperchen u. namentlich deren Rezeptoren wesentlich, so daß dieselben nicht mehr imstande sind, n. Hämolysin zu binden, vielmehr fähig werden, die B. eines entsprechenden, für die erkälteten Blutkörperchen spezifischen Antikörpers (Hypothermolysin) hervorzurufen. Diese Veränderung ist jedoch, wenigstens bei der vom Vf. gewählten Versuchsanordnung, nicht total, da eine Anzahl Rezeptoren unverändert bleiben (Bindung und B. des n. Hämolysins); sie ist auch nicht dauerhaft, da die Blutkörperchen sich erholen können, sobald sie unter günstige Bedingungen gebracht werden. — Vf. erläutert schließlich den Zusammenhang dieser Tatsachen mit gewissen pathologischen Zuständen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 484—94. 22/11. [12/10.] 1907. Sienna. Lab. f. allgem. Pathol. d. Univ.) PROSKAUER.

R. Krimberg, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. IX. Mitteilung. Zur Frage über die Konstitution des Carnitins.* Wird freies Carnitin der Einw. von sd., konz. HJ ausgesetzt, so entsteht ein mit dem *γ-Trimethylbutyrobetain* identisches Reaktionsprod. Etwa 6,1 g (aus 26,7 g Carnitinquecksilberchlorid, $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2HgCl_2$) freies Carnitin wurden mit 4 g rotem Phosphor und 72 g ca. 50%ig. HJ gemischt und bei 130° 6 Stdn. lang gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch konnte das *Chloroaurat des γ-Trimethylbutyrobetains*, $C_7H_{16}NO_2Cl_4Au$, isoliert werden; aus der h., wss. Lsg. gelbe, kurze, in Drusen gruppierte Nädelchen, ohne Krystallwasser, F. 201 bis 203° (bei weiterem Erhitzen Zers. unter Gasentw.). Auf Grund der bereits früher vom Vf. angeführten Formel für das *Carnitin* (vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. **50**. 361; C. **1907**. I. 648) ist das Carnitin ein γ-Trimethyloxybutyrobetain, und dementsprechend erfolgt dessen Reduktion mit HJ unter B. des γ-Trimethylbutyrobetains. Die sehr geringe Drehung der Substanz ($[\alpha]_D = -1{,}13°$), die vielleicht auf Beimengung von noch unverändertem Carnosin zurückzuführen ist, spricht dafür, daß das erhaltene Reduktionsprod. des Carnitins optisch inaktiv ist, was mit der Tatsache, daß das γ-Trimethylbutyrobetain kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, übereinstimmt. — Das *Chloroplatinat* des Reduktionsprod., $C_{14}H_{32}N_2O_4Cl_6Pt$, zers. sich bei 212—213°; aus verd. A. kleine Drusen orangeroter Täfelchen.

— Um das reduzierte Carnitin mit dem γ-Trimethylbutyrobetain vergleichen zu können, wurde letzteres nach dem Verf. von GRIESS-WILLSTÄTTER dargestellt. Das *Chloroaurat* des synthetischen γ-Trimethylbutyrobetains, $C_7H_{16}NO_2Cl_4Au$, enthält kein Krystallwasser, schm. bei 182—184° zu einer roten Fl. unter Gasentw. Das *Chloroplatinat* des synthetischen γ-Trimethylbutyrobetains, $C_{14}H_{32}N_2O_4Cl_6Pt$ (orangerote Krystalle), schm. bei 221—223° unter Zers. — Die Identität des reduzierten Carnitins mit dem γ-Trimethylbutyrobetain wurde auf Grund der vergleichenden krystallographischen Unters. der Gold- und Platinsalze beider Körper festgestellt (Einzelheiten siehe im Original), woraus weiter der Schluß gezogen werden muß, daß das Carnitin ein γ-Trimethyloxybutyrobetain darstellt; die Lage der HO-Gruppe muß noch genau festgestellt werden. — Eingangs weist Vf. darauf hin, daß die bei der Spaltung des Carnitins isolierte *Crotonsäure*, resp. ihr Isomeres (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 89; C. **1906**. II. 1444) kein primäres Spaltungsprod. der Base sein kann, da man dabei zuerst die B. einer Dioxybuttersäure erwarten muß. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 514—25. 22/11. [22/10.] 1907. Moskau. Med.-chem. Lab. der Univ.) RONA.

W. Koch, *Zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Nervensystems.* Die verschiedenen Schwefelverbb. des Nervensystems verteilen sich nach ihren Löslichkeitsverhältnissen auf vier Gruppen. 1. Lipoid-S. L. in A. und Ä., oder beiden, unl. in 0,5%ig., mit Chlf. gesättigter HCl. 2. Neutralschwefelgruppe. Durch 95%ig. A. aus den feuchten Geweben zu entfernen. L. in 0,5%ig., mit Chlf. gesättigter HCl. 3. Anorganische Sulfate. Durch 5—6malige, jedesmal 24 Stunden andauernde Extraktion mit k. W. aus dem in sd. A. und Ä. unl. Teil der Gewebe zu erhalten. 4. Proteinschwefel. Durch andauernde Behandlung mit h. A. und Ä. und 6malige Extraktion mit k. W. gereinigt. Über die Einzelheiten der Unters. cf. Original. — Die chemische Analyse eines normalen Gehirnes deutet darauf hin, daß in der grünen Substanz Nucleoprotein, Globulin u. Neutralschwefel vorherrschen, während in der weißen Substanz bei weitem der größte Anteil auf Neurokeratin u. Lipoidschwefel zu beziehen ist. Das in der grauen Substanz vorhandene Neurokeratin u. der Lipoidschwefel stehen ungefähr in demselben relativen Verhältnis zueinander, wie im corpus callosum, und es scheint daher die Annahme berechtigt, daß es sich bei beiden um charakteristische Bestandteile der markhaltigen Fasern handelt. Unters. der Gehirne von mehreren Individuen mit Dementia praecox weist darauf hin, daß es sich hier um eine gestörte Oxydation handelt, u. zwar auf Kosten des intermediär gebildeten Neutralschwefels. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 496—507. 22/11. [19/10.] 1907. Chicago. Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

H. Steudel, *Über die Guanylsäure aus der Pankreasdrüse.* Die Unters. des Vfs. zeigt, daß aus dem Pankreasnucleoproteid von HAMMARSTEN nach der Vorschrift von BANG (Ztschr. f. physiol. Ch. **26**. 133; **31**. 411; C. **98**. II. 1210; **1901**. I. 748) eine Guanylsäure gewonnen werden kann, die in ihrer Zus. im wesentlichen den Angaben BANGs entspricht. So enthält sie vor allem nur Guanin an N-haltigen Spaltungsprodd., ferner ein Kohlehydrat, das keine Lävulinsäure, wohl aber Furfurol liefert; dagegen ist das Glycerin kein Spaltungsprod. der Guanylsäure. Außerdem läßt sich nach dem Verf. von NEUMANN noch eine echte Nucleinsäure im Pankreas nachweisen, die auch Adenin in ihrem Molekül enthält. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 539—44. 22/11. [28/10] 1907. Heidelberg. Physiolog. Inst.) RONA.

Amedeo Herlitzka, *Untersuchungen über Katalasen. Über den Antagonismus zwischen Katalase und Peroxydase.* Nachprüfung der Arbeit von EWALD, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **116**. 334; C. **1907**. I. 649, die mit früheren Unterss. des Vfs. im Widerspruch steht. Die Arbeitsmethode von EWALD ist unsicher; der Vf. erhält

nach derselben Methode kaum reproduzierbare Zahlen. Eine Wrkg. der Katalase auf die Dissoziation des *Oxyhämoglobins* ist jedenfalls nicht bewiesen. — Um die Wrkg. von Katalase und Peroxydase aufeinander zu studieren, wird die Oxydation des *Guajakharzes* durch Wasserstoffsuperoxyd bei Ggw. von Hämoglobin mit und ohne Katalase untersucht. Doch sind die Verss. schwer quantitativ durchzuführen. Es ergibt sich für die verd. Lsgg. von Katalase eine deutliche Hemmung der Oxydation. In konz. Lsgg. treten durch die starke Sauerstoffentw. Störungen auf. Der Vf. schließt, daß zwischen der Katalase und dem Hämoglobin oder allgemein den Peroxydasen in bezug auf die Oxydation des Guajakharzes mittels Peroxyden, also in bezug auf die B. von aktivem Sauerstoff ein Antagonismus besteht. Die Katalase übt gegenüber der Peroxydase eine schützende Wrkg. aus, indem es im Organismus die Peroxyde zerstört und unschädlich macht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 473—79. 6/10. 1907. Turin. Physiol. Inst.) W. A. Roth-Greifsw.

J. de Rey-Pailhade, *Über das Philothion.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 165; C. **1907**. I. 1439.) Das Eiweiß der Eier einer erst kurze Zeit legenden Ente entwickelt in Ggw. von S bei 40—45° nur wenig H_2S, ebenso das durch Erhitzen der mit W. verd., schwach angesäuerten Eiweißlsg. gewonnene Koagulum. Die Enteneier können also nicht wie die Hühnereier als natürliche Quelle des Philothions dienen. — Bekanntlich enthält das Muskelgewebe gleichzeitig Oxydasen und Philothion, die sich in KJ-Lsg. lösen. Behandelt man 200 g zerhacktes Muskelfleisch einer frisch geschlachteten Truthenne, welches durch Waschen mit W. vom Blut befreit ist, einen Tag lang mit einer Lsg. von 20 g KJ und 15 g NaF in 1000 ccm W., so erhält man eine dickliche, philothionhaltige Fl. Wird diese Fl. 5 Stdn. an der Luft auf 40—45° erhitzt, so verliert sie ihren Philothionwasserstoff. Diese Erscheinung kann auf zweierlei Weise erklärt werden. 1. Der Philothionwasserstoff ist durch eine Oxydase oxydiert worden. 2. Der Philothionwasserstoff hat auf eine leicht hydrierbare Substanz eingewirkt. Die außerordentlich leichte Oxydierbarkeit der tierischen Gewebe läßt die erstere Hypothese als die wahrscheinliche erscheinen.

Aus diesen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse. Das in W. l. *Albumin* des Kreislaufes enthält kein Philothion, während das l. Muskelalbumin philothionhaltig ist; die lebende Zelle besitzt also die Eigenschaft, den Albuminoidkern zu hydrieren (B. von Philothion), während andererseits die Bestandteile des Muskelgewebes, indem sie aufeinander reagieren, das Philothion umgekehrt in den Zustand des einfachen Albumins zurückverwandeln. Der Albuminoidkern erleidet also abwechselnd eine Hydrierung u. eine Dehydrierung. Das Philothion spielt demnach unter noch näher festzustellenden Bedingungen die Rolle einer Hydrogenase. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1051—53. 20/10.—5/11. 1907.) Düsterbehn.

S. P. L. Sörensen, *Fermentstudien.* Die bisher zur Best. der Spaltung von Eiweißstoffen, der *Proteolyse*, gebräuchlichen Methoden, welche auf der Koagulierbarkeit, der Fällung mit gewissen Reagenzien etc. beruhen, gestatten keine wirklich quantitative Verfolgung des Vorganges. Da nun die bei der Proteolyse sich vollziehenden chemischen Prozesse wesentlich hydrolytischer Art sind und durch Auflösung von Peptidbindungen unter B. von Carboxyl- und Aminogruppen gekennzeichnet sind, so begründet der Vf. seine neue Methode, die *Formoltitrierung*, darauf, die Menge der während oder nach der Spaltung vorhandenen Carboxylgruppen zu messen. Es gelingt dies nach Zusatz von Formaldehyd, welcher mit den Aminogruppen Methylenverbb. liefert (Schiff, Liebigs Ann. **325**. 348; C. **1903**. I. 735), durch einfache acidimetrische Titration. Nur bei Einhaltung bestimmter Bedingungen werden verläßliche Resultate erhalten: 20 ccm der Aminosäurelsg. werden vermischt

mit 10 ccm Formolmischung (50 ccm 30—40%ig. Formol + 1 ccm 0,5%ig. *Phenolphthalein*lsg. in 50%ig. A. mit $^1/_5$-n. Barytlauge bis zur schwachen Rotfärbung versetzt) und überschüssige $^1/_5$-n. Barytlauge zugefügt, um anwesende Carbonate und Phosphate völlig zu fällen. Dann wird mit $^1/_5$-n. HCl zur schwachen Rosafärbung zurücktitriert und schließlich Barytlauge zugegeben, bis die Fl. stark rot gefärbt erscheint; der Farbenton wird mit einer Kontrollsg. verglichen. Häufig ist die Verwendung von *Thymolphthalein* als Indicator vorzuziehen; es muß dann den Lsgg. ziemlich viel A. zugesetzt werden, um den Indicator gel. zu halten; es wird bis zur stark blauen Färbung titriert. Der Umschlag ist ziemlich scharf. Der Einfluß der Flüssigkeitsmenge auf das Resultat ist nicht groß, aber deutlich erkennbar; es empfiehlt sich daher, das Volumen der Kontrollsg. und der zu untersuchenden Lsg. von etwa gleicher Größe zu halten.

Carbonat- und phosphatfreie Lsgg. lassen sich ebensogut durch NaOH, wie durch $Ba(OH)_2$ titrieren; bei Ggw. von *Phenylalanin* ist NaOH sogar vorzuziehen. Die Methylenverb. dieser Substanz bildet nämlich ein wl. Ba-Salz, welches sowohl Phenol-, als Thymolphthalein mit niederreißt und die Titrierung erschwert. Auch die Formolverbb. der genuinen Proteinstoffe und ihrer ersten Spaltungsprodd. bilden manchmal wl. Ba-Salze. Beim *Prolin* ist der Alkaliverbrauch bei der Phenolphthaleintitrierung nur 80%, bei der Thymolphthaleintitrierung 92% des berechneten, umgekehrt beim *Tyrosin* 109, bezw. 137,5% (Einfluß des Phenolhydroxyls), während bei zahlreichen anderen Aminosäuren 98—100% gefunden werden. Bei Ggw. größerer Mengen von Prolin oder Tyrosin ist also die Methode unbrauchbar. *Guanidinsalze* und *Harnstoff* verhalten sich auch nach Formolzusatz wie vollkommen neutrale Stoffe, ebenso das *Arginin* u. ähnliche. — Sind die natürlichen Proteinlsgg. gefärbt, so empfiehlt es sich, auch der Kontrollsg. durch Zusatz geeigneter Farbstoffe, wie Tropäolin oder Bismarckbraun, einen ähnlichen Farbenton zu verleihen.

Als Beispiele der Anwendbarkeit der Methode werden angeführt: *Glycylglycin* läßt sich nach Formolzusatz scharf als einbasische S. titrieren, *Glycinanhydrid* verhält sich als neutraler Stoff. — Der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Anteil der durch eine zweimonatliche Trypsin- und Erepsinspaltung von Ochsenpankreas dargestellten Verdauungsprodd. wurde mit verd. H_2SO_4 völlig hydrolysiert. Die Formoltitration vor und nach der Hydrolyse ergab, daß noch 20% des N der ursprünglichen Lsg. peptidartig gebunden waren. — Ein Vergleich der durch Formoltitrierung erhaltenen Resultate mit den nach der Gerbsäuremethode gefundenen bei enzymatischen Proteinstoffspaltungen ergibt folgendes: Bei der Pepsinverdauung werden offenbar nur verhältnismäßig wenige Peptidbindungen gel., das Proteinmolekül aber in Bruchstücke geteilt, unter welchen viele durch Gerbsäure nicht gefällt werden. Das Verhältnis zwischen der Menge N, die bei der Pepsinverdauung in einer bestimmten Zeit der Gerbsäurefällung entzogen wird, zu der durch die Formoltitrierung gegebenen Stickstoffmenge ist daher immer weit größer als 1. Bei der Trypsin- und namentlich Erepsinverdauung werden viel mehr Peptidbindungen aufgespalten. Das erwähnte Verhältnis ist zwar in den ersten Stadien der Verdauung auch größer als 1, kann aber späterhin auch kleiner als 1 werden. — *Harnsäure* läßt sich nach Zusatz von Formol mit NaOH scharf als einbasische S. titrieren. (C. r. des travaux du Laboratoire de CARLSBERG **7**. 1—57. Juni 1907. Sep. v. Vf.; Biochem. Ztschr. **7**. 45—101. Okt. 1907. Kopenhagen. CARLSBERG-Lab.)

MEISENHEIMER.

E. S. London und **W. W. Polowzowa**, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 16. Mitteilung. *Weitere Verdauungs- und Resorptionsversuche.* Bei den Verss. über die Eiweißresorption, die an einem Zweifistelhunde — der Darmabschnitt zwischen beiden Fisteln betrug ca. 120 cm — ausgeführt wurden, kamen Vff. zu folgenden Ergebnissen. 1. Im Jejunum wurden die geprüften Fll.

(Prodd. der Fleischverdauung) bei mäßiger Durchleitungsgeschwindigkeit in der Proportion von ca. 50% resorbiert. 2. Von den N-haltigen Abbauprodd. des N gelangen 40—60% zur Resorption. 3. Die Konzentration der Eiweißabbauprodd. bei der Resorption (auf N berechnet) betrug im Mittel 0,39%. 4. Durch ausschließliche Magenverdauung, d. h. ohne jede Mitwirkung des Trypsins, werden die Eiweißstoffe in einen durch den Darm gut resorbierbaren Zustand übergeführt. 5. Das Glykokoll wird in gleichem Maße wie die höheren Prodd. der Eiweißspaltung resorbiert. 6. Der Zusatz von duodenalen Verdauungssäften zu den Prodd. der Magenverdauung scheint deren Resorptionsgrad nicht zu steigern. 7. Bei Eiweißnahrung werden auf dem Wege bis zum Coecum die N-Substanzen unvollkommen resorbiert, indem noch ca. 60% davon im Jejunum zur Resorption gelangen können. 8. Von den duodenalen Verdauungssäften werden im Jejunum ca. 30% resorbiert. 9. Die Zeitintervalle zwischen Einspritzung und Anfang der Ausscheidung von 40 bis 50 ccm Versuchslsg. betrugen 2—7 Min. (Schnelligkeit der Darmperistaltik). 10. Die Zeitintervalle zwischen Einspritzung und Ende der Ausscheidung von je 40—50 ccm Verdauungslsg. (Zeit des Verweilens derselben im Darm) betrug 10 bis 20 Min. — Was die Fettresorption betrifft, so konnte konstatiert werden, daß wss. Lsgg. von Monobutyrin und oleinsaurem Natrium den Darm langsamer passieren als die eiweißspaltproduktehaltigen Fll. — Oleinsaures Natrium wird in viel geringeren Proportionen im Darm resorbiert, als es bei Monobutyrin und auch bei N-haltigen Fll. der Fall ist. Vom Jejunum aus bewirkt oleinsaures Natrium reichliche Absonderung der transpylorischen Säfte (besonders Darmsaft). — Bei Verfolgung der Kohlehydratresorption konnte vorläufig gefunden werden, daß die Zucker-, resp. Dextrinlsgg. im Jejunum sehr rasch zur Resorption kommen, indem einzelne Portionen derselben sogar in toto resorbiert werden können. Dextrinlsgg. bewirken vom Jejunum aus fast gar keine Gallenabsonderung, dagegen aber sehr reichliche Sekretion des pankreatischen Saftes. — Aus all diesen Verss. ergibt es sich, daß das Jejunum sich gegenüber verschiedenartigen Versuchslsgg. ungleich verhält. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 429—52. 22/11. [22/9.] 1907.) RONA.

Giovanni Burgassi, *Die Veränderung im Stoffwechsel durch die Wirkung des Strontiums.* Vf. stellt durch Verss. an Kaninchen fest, daß $SrCl_2$ eine schwache toxische Wirkung hat, es beschleunigt sichtlich die Funktionen des Stoffwechsels, was aus dem vergrößerten N-, S- u. P-Gehalt des Harnes hervorgeht, schwächt aber nicht die intraorganischen Oxydationsprozesse, welche im Gegenteil aktiver und energischer werden. Im Vergleich zum $BaCl_2$ besitzt es eine bedeutend geringere toxische Wrkg. (Arch. d. Farmacol. sperim. **6**. 551—68. Okt. 569—86. Nov. 1907. Florenz. Lab. d. Mater. Med. d. R. Ist. d. Studi Super.) HEIDUSCHKA.

Emil Abderhalden u. **Bruno Bloch**, *Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel, ausgeführt an einem Alkaptonuriker.* Vff. suchten durch Stoffwechselunterss. an einem Alkaptonuriker zunächst die Frage zu lösen, ob der durch *vermehrte Flüssigkeitszufuhr* ausschwemmbare Stickstoff einem vermehrten Eiweißzerfall entspricht, oder ob es sich um in anderer Form deponierten Stickstoff handelt. Der Vers. zeigte, daß Einfuhr von großen Mengen (5 l) W. ein starkes Ansteigen der N-Ausscheidung im Urin zur Folge hatte, während zu gleicher Zeit die Homogentisinsäuremenge ganz gleich blieb; gleichzeitig stieg die NH_3-Ausscheidung bedeutend an. Dies spricht dafür, daß durch die Wasserzufuhr der Eiweißstoffwechsel als solcher nicht beeinflußt worden ist, sondern daß die vermehrte N-Ausscheidung auf die Ausschwemmung von Prodd. zurückzuführen ist, die in keinen direkten Beziehungen zum Eiweiß mehr stehen. — Eine weitere Frage, die Vff. an dem Fall prüften, war, in welchem Umfange *Gelatine* beim Menschen an u. für sich u. nach

Zusatz fehlender, resp. in zu geringer Menge vorhandener Aminosäuren Eiweiß zu ersetzen vermag. Wurde zunächst die Hälfte des Nahrungs-N durch Gelatine-N ersetzt, so zeigt der Vers., daß die Gelatine unter den erwähnten Versuchsbedingungen nicht das ganze durch sie ersetzte Eiweiß zu vertreten vermochte. Bei Aminosäurezusatz (Einzelheiten cf. Original) wurde die N-Bilanz wieder positiv. Eindeutig beweist dies jedoch nicht, daß die angewandte Gelatinemenge plus Aminosäuregemisch hinreicht, um ca. die Hälfte des Nahrungs-N zu ersetzen, da bei der Nachperiode mit Gelatine allein die N-Bilanz auch positiv war; sie fiel allerdings in dieser Periode bei gleichzeitigem Ansteigen der Homogentisinsäurezahlen fortwährend ab. Offenbar standen die ersten Tage der Gelatineperiode allein noch unter dem Einfluß der verfütterten Aminosäuren, die noch im Körper deponiert waren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 464—83. 22/11. [10/10.] 1907. Berlin. Chem. Inst. Basel. Med. Klinik.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Vlad. Stanek und **Old. Miškovský**, *Kann Betain als Stickstoffnährsubstanz der Hefe betrachtet werden?* Brauerei- und Brennereireinhefen vermögen in mit Glucose versetzten anorganischen Nährlsgg. *Betain* nicht als Stickstoffnährsubstanz auszunützen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30**. 566—68. 16/11. 1907. Prag. Mykol. Lab. u. Versuchsstation f. Zuckerind. an der böhm. Techn. Hochsch.) MEISENH.

J. Nikitinsky, *Die anaerobe Bindung des Wasserstoffs durch Mikroorganismen.* Vorläufige Mittlg. Mit Kanalflüssigkeit und Abwasserschlamm ausgeführte Verss. ließen erkennen, daß der Prozeß der anaeroben Bindung des H durch Mikroorganismen tatsächlich existiert, und daß seine Geschwindigkeit genügend groß ist, damit dieser Prozeß in der Natur eine nicht unbedeutende Rolle spielen könnte. Es wird dadurch möglich, daß der unter anaeroben Bedingungen (z. B. bei Cellulosegärung) sich entwickelnde H sofort an Ort und Stelle wieder verbraucht wird. Die Unterss. von KASERER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 681; C. **1906**. II. 1211) lassen den Prozeß als eine anaerobe Oxydation von H erscheinen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 495—99. 28/10. 1907. Moskau. Mikrobiolog. Lab. d. Rieselfelder d. Stadt.) PROSKAUER.

R. Stigell, *Über die Einwirkung der Bakterien auf das Wärmeleitungsvermögen des Bodens.* Mit verschiedenen Bakterienarten ausgeführte Verss. veranlassen Vf. zu dem Schluß, daß die Bakterien, wenigstens dann, wenn ihre Entw. am besten ist, die Wärmeleitung im Boden verzögern, und dadurch, — wenn auch nur in minimalem Maße, — darin den Temperaturwechsel, der durch äußere Temperaturschwankung bedingt ist, vermindern. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 499—502. 18/10. 1907. Helsingfors. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

K. Okazaki, *Eine neue Aspergillusart und ihre praktische Anwendung.* Auf verfaultem Reiskoji wurde eine weiße Aspergillusart beobachtet, die in Strichkultur die Gelatine stets verflüssigte. Das von diesem *Aspergillus Okazakii* n. sp. entwickelte Enzym läßt sich aus dessen genügend reifen Konidien bereiten. Man stellt Koji aus Reiskleie mittels des Aspergillus her. Das Koji wird, sobald reichliches Wachstum eingetreten ist, mit W. angerührt und nach 24 Stdn. filtriert; in der Lsg. erzeugt A. einen Nd., der, im Vakuum getrocknet u. dann gepulvert, das Enzym, *Digestin*, enthält.

Außer den morphologischen Eigenschaften gibt Vf. auch noch das physiologische Verhalten des Pilzes an. — Das Digestin erzeugt in Stärkekleister reduzierenden

Zucker, invertiert die Saccharose, l. die Mannase, entfaltet aber keine Wrkg. auf Inulin und Lactose. Der Aspergillus scheidet also Amylase, Invertase u. Seminase aus. Alkoh. Guajakharzlsg. wird durch das Digestin bei Ggw. von H_2O_2 blau, u. letzteres allein vom Enzym unter O-Entw. zers. Dadurch ist die Ggw. von Katalase und Peroxydase festgestellt. Tyrosinase wird nicht gebildet. A. erzeugt der Pilz in Bierwürze nicht; auf Reiskleie oder Bohnen entwickelt der Pilz ein besonderes Aroma. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 481—84. 18/10. [Mai] 1907. Tokio.) PROSKAUER.

Guido Koestler, *Der Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Gärtätigkeit typischer Milchsäurebakterien* (vergl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 40; C. **1907**. II. 933). Der Einfluß des O auf die Milchsäuregärung äußert sich je nach der beteiligten Bakterienart verschieden. Die kurzstäbchenförmigen Milchsäurebakterien (z. B. Bacterium Güntheri Lehm. und Neum.) sind nur wenig gegen O empfindlich, daher steht der in flacher Kulturschicht erreichte Säuregrad demjenigen in hoher Schicht nur wenig nach. Dagegen sind die langstäbchenförmigen Milchsäurebazillen, z. B. Bac. casei ε von FREUDENREICH sehr empfindlich gegen freien O. Die Wrkg. des O auf den letztgenannten Bacillus in einer für Milchsäuregärung geeigneten Nährlsg. macht sich, je nach der Menge des in die Kultur eindringenden Gases, in verschiedener Weise geltend. Reichlicher O-Zutritt läßt überhaupt keine nennenswerte Gärung aufkommen, obwohl dabei eine beträchtliche, anscheinend krankhafte vegetative Entw. des Spaltpilzes vor sich geht. Spärlicher O-Zutritt, wie er z. B. in 10 cm hoher Flüssigkeitsschicht sich geltend machen kann, ist fast einflußlos, indem der hierbei erreichte Säuregrad mit jenem identisch ist, der sich unter übrigens gleichen Verhältnissen bei künstlich geschaffener Anaerobiose ergibt. Bei einer Schichthöhe der Kulturflüssigkeit (1% Peptonschotte) von ca. 40 mm trat das Maximum der Säurebildung und des Wachstums der Bazillen ein. Der Einfluß reichlicher O-Mengen ist als Giftwirkung aufzufassen, die erhöhte Tätigkeit der Kultur unter dem Einflusse eines in bestimmtem Maße beschränkten O-Zutritts als Reizwrkg. durch kleine und gerade wegen ihrer Kleinheit unschädliche Giftmengen. Gegen die Deutung der letztgenannten Erscheinung als Mikroaerophylie im Sinne BEIJERINCKs spricht der Umstand, daß Bacillus casei ε bei strengster Anaerobiose denselben Säuregrad erreicht, wie in hoher Schicht unter Luftzutritt, und daß er sogar bei sukzessiver Weiterimpfung unter dauernd anaeroben Verhältnissen in der sechsten Generation keine Abschwächung erkennen läßt. Das gleiche Verhalten zeigt Bact. Güntheri.

Der in einer Kultur des Bac. casei ε unter ganz bestimmten Verhältnissen in betreff des O-Zutritts erreichbare Säuregrad ist im übrigen abhängig von der Temperatur und vom Gehalt des Nährbodens an assimilierbaren N-Verbb. Je höher der Gehalt an letzteren, und je günstiger die Züchtungstemperatur, um so besser wird der genannte Organismus dem schädigenden Einfluß des O widerstehen. — Zur Erreichung der höchsten Säuregrade in den Kulturen von Bac. casei ε ist die dauernde Einw. in bestimmter Weise beschränkten O-Zutritts nicht nötig. Eine Gärungsförderung läßt sich auch durch zeitweises Lüften der Kultur mittels Schüttelns oder durch abwechselndes Aufstellen einer u. derselben Kultur in flacher hoher Schicht erzielen. Dadurch gewinnt man Säuremengen, die denen bei dauernder Anaerobiose erhaltenen beträchtlich überlegen sind. Die Lüftung darf nicht zu lange andauern, bezw. zu kräftig wirken, weil die Kultur sich sonst von der erlittenen Schädigung auch bei nachfolgenden anaeroben Verhältnissen nicht mehr erholen kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 236—55. 28/8. 394—419. 25/9. 1907. Zürich. Landw.-bakt. Lab. des Eidgenöss. Polytechnikums.) PROSKAUER.

Franz Ballner, *Über das Verhalten von Leuchtbakterien bei der Einwirkung von Agglutinationsserum und anästhesierenden chemischen Agenzien.* Vf. brachte Aufschwemmungen von Leuchtvibrionen mit agglutinierendem Kaninchenserum zusammen. Bei zweien der verwendeten Stämme (Vibrio Rumpel) hielt sich die Leuchtkraft sowohl in den Kontrollen, als auch in den Gemischen mit Serum bis zu 12 Tagen. Die Leuchtkraft erlosch in allen Röhrchen gleichzeitig; ein Unterschied in der Leuchtfähigkeit der Kontrollen, der agglutinierten und nicht agglutinierten Proben war nicht wahrnehmbar. Das Leuchten ist nach MOLISCH wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die lebende Zelle eine Substanz, das Photogen, erzeugt, welches bei Ggw. von freiem O zu leuchten vermag. Die Lichtentw. ist demnach eine Funktion des lebenden Protoplasmas. Die Leuchtbakterien sind gegen die Einw. schädigender Agenzien sehr empfindlich. Die Agglutinationsrk. bringt demnach keine nachweisbare Schädigung der agglutinierten Bakterien hervor.

Wie bei Mimosa pudica, Berberis vulgaris u. anderen pflanzlichen Organismen ist auch bei den Leuchtbakterien eine Narkose durch Ä.- u. Chlf.-Dämpfe zu erreichen. Dabei erlischt die Leuchtkraft und kehrt wieder, wenn die Einw. dieser Dämpfe nicht zu lange dauerte, schon durch Schwenken der Kulturplatten an der Luft. Chlf. wirkt intensiver wie Ä. Bei dieser Wrkg. handelt es sich um eine Lähmung gewisser Lebensfunktionen in der Zelle. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 572—76. 18/7. 1907. Innsbruck. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSK.

Harald Huß, *Durch einen Micrococcus hervorgerufene Gelbbraunfärbung von Hartkäse.* Vf. beschreibt die morphologischen und kulturellen Eigenschaften des *Micrococcus flavus*, der mit keinem der bis jetzt beschriebenen, pigmentbildenden Mikrokokken identisch ist u. in Reinkultur auf den verschiedensten Nährböden einen lebhaft chromgelben Farbstoff erzeugt. Die Mikrokokken fanden sich in einem Hartkäse, dessen Rindenpartien stark gelbbraun gefärbt waren; 2 Proben Holzfragmente, aus demselben Käsekeller, auf deren einem der Käse gelagert hatte, enthielten denselben Mikroben. Diese verflüssigen Gelatine (B. proteolytischer Enzyme), erzeugen keinen H_2S u. kein Indol; KNO_3 wird reichlich zu Nitrit abgebaut. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 518—26. 18/10. [Juni.] 1907. Kiel. Bakter.-Lab. d. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) PROSKAUER.

Harald Huß, *Beitrag zur Kenntnis der Erdbeergeruch erzeugenden Bakterien. Pseudomonas fragaroidea nov. spec.* Vf. hat das Bakterium aus einer sog. „bakterienfreien" Butyratorbutter isoliert. Er beschreibt die morphologischen u. kulturellen Eigenschaften desselben. Mitcharakteristisch ist die auf vielen Nährböden erzeugte Fluorescenz. Im Gegensatz zu anderen Erdbeerester erzeugenden Bakterien bringt das vom Vf. isolierte Bakterium in Milch die Koagulation bei amphoterer Rk. zustande; das gefällte Casein wird später wieder aufgelöst, wobei die Rk. neutral oder ganz schwach alkal. bleibt. Das Erdbeeraroma geht allmählich in einen mehr an Ananas erinnernden Geruch über. Die Pseudomonas fragaroidea bildet weder Indol, noch Nitrit, noch H_2S. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 661—74. 14/11. [Juli.] 1907. Stockholm. Bakter. Lab. d. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen. Kiel.) PROSKAUER.

C. Rasp, *Die Einwirkung der Seifen für sich und in Verbindung mit Phenol auf die Bakterien vom chemischen Standpunkte aus betrachtet.* Die *Desinfektionswrkg.* der grünen u. weißen *Schmierseifen* schwankte in gewissen Grenzen. Weder die chemische Analyse hinsichtlich des Alkaligehaltes, noch die chemisch-physikalische Unters. (Leitfähigkeit), noch die Feststellung der Fettsäuren durch die HÜBLsche Jodzahl erklären diese Schwankungen. Mit der Temperaturerhöhung trat eine Steigerung der Desinfektionswrkg. ein, was für eine Wrkg. der Seifen infolge der

Dissoziation im Sinne der Ionentheorie spricht. Der Desinfektionswert verschiedener Seifen wird nach den Verss. keineswegs allein durch das freie Alkali bedingt.

Die mit Phenolseifengemisch angestellten Verss. stimmten mit den analogen Verss. von O. HELLER (Arch. f. Hyg. **47**. 213; C. **1903**. II. 595) u. H. SCHNEIDER (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **53**. 116; C. **1906**. I. 1897) überein. Einen besonderen Unterschied hinsichtlich ihres Desinfektionseffektes zeigten die verschiedenen Phenolseifen nicht. Die schwachen Lsgg. von Phenolseifen, die aus Seifen mit reichlichem Gehalt an freiem Alkali bereitet waren, standen an Desinfektionswert den Seifen, die nur gebundenes Alkali besaßen, nach, höchstwahrscheinlich infolge der B. von Phenolaten (cf. SCHNEIDER, l. c.) Es ergibt sich also folgendes: Die Desinfektionswirkung der Seifen für sich ist eine bedeutende; sie wird durch den Zusatz von Phenolen noch beträchtlich gesteigert, wenn dieses in richtigen %-Verhältnissen zugefügt wird und davon Lösungen hergestellt werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **58**. 45—62. 1/11. 1907. Bern. Inst. zur Erforsch. d. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. König, *Über die Bedürfnisse der deutschen Nahrungsmittelgesetzgebung.* (Vortrag auf dem XIV. Internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie am 22.—29/9. 1907 in Berlin.) Zusammenfassende Besprechung der zur Gewährleistung einer einheitlichen und den jeweiligen Verhältnissen gerecht werdenden Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln erforderlichen Maßnahmen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 621—36. 15/11. 1907. Münster i. W.) RÜHLE.

V. Lucchini, *Die mineralischen Tafelwässer.* Vf. wendet sich dagegen, daß als Tafelwässer vielfach Wässer mit therapeutischer Wrkg. bezeichnet werden. Tafelwässer dürfen keine oder nur Spuren von therapeutisch wirkenden Stoffen enthalten, sie sollen nur Bestandteile haben, die für den menschlichen Körper nötig oder nützlich sind. Für die Beurteilung eines Mineralwassers in bezug auf seine Zulässigkeit als Tafelwasser sind außer der chemischen Analyse auch klinische Verss. erforderlich. Als Beispiel für ein eigentliches Tafelwasser wird die Quelle von *Igea in Casino Boario* (Provinz Brescia) angeführt. In 1 l davon befinden sich:

CO_3 (im Rückstand)	SO_4 (im Rückstand)	NO_3 (im Rückstand)	Cl	SiO_2
0,1500 g	1,3983 g	Spuren	0,0082 g	0,0175 g

Na	K	Al	$Fe^{\cdot\cdot}$	Ca	Mg
0,0120 g	0,0019 g	0,0002 g	0,0004 g	0,5300 g	0,0886 g

ferner beträgt der Gesamtrückstand bei 100° 2,8690 g, die freie CO_2 0,0880 g und die organische Substanz entspricht 0,0004 g O. Es ist ein hypotonisches Wasser, D^{15}. 1,0019 und hat an der Quelle die Temperatur +14,8°. (L'Industria Chimica **7**. 309—12. 16/11. [Sept] 1907. Mailand. Bericht vor d. 14. oberital. interprov. Kongr. in Parma.) HEIDUSCHKA.

Hermann Matthes, *Analysen einiger Nahrungs- und Genußmittel, Gebrauchsgegenstände und Medikamente der Hottentotten und Kalaharibewohner.* 1. Narakürbis. Die Samenkerne des Narakürbis, Acanthosicyos horrida Welw., Fam. Cucurbitaceae, sind ca. 1,5 cm lang, 1 cm breit u. 0,5 cm dick; 100 Samen wogen 36 g. Die von dem Kern leicht zu trennende Samenschale, 43,75% der Samen, enthielt 2,6% Fett u. 0,87% N = 5,44% Eiweiß. Die Samenkerne besitzen einen

an Nüsse u. Mandeln erinnernden Geschmack; sie enthielten 5,44% N = 29,92% Eiweiß und 52,60% fettes Öl von mildem, an Mandelöl erinnerndem Geschmack u. hellgelber Farbe; Jodzahl 105,8, VZ. 196,7, n_D^{25} = 1,4720. Der aus dem Fruchtfleisch unter Zusatz von Fett gewonnene Narakuchen besitzt einen an Lakritzen erinnernden Geschmack; er enthielt 15,30% W., 84,70% Trockensubstanz, 47,90% in W. l. Extrakt, 16,70% in Ä. l. Extrakt, bezogen auf Trockensubstanz, 19,52% Mineralstoffe (hauptsächlich Sand), 1,22% N = 7,62% Eiweiß. Das in W. l. Extrakt enthielt vor der Inversion 27,8, nach der Inversion 40,2% Zucker und 4,4% Mineralstoffe, darunter 3,12% P_2O_5. 100 g Asche erforderten 44,5 ccm n. S. zur Neutralisation. Jodzahl des Ätherextraktes 67,9, des PAe.-Auszuges 68,63, n_D^{25} des Ätherextraktes = 1,4675; das dem Kuchen zugesetzte Fett dürfte also tierischen Ursprungs gewesen sein.

2. Feldzwiebeln (Kapholländisch = Uientje), einer Babianaart (Iridaceae) angehörend. Die haselnußgroßen, etwa 1 g schweren, von der Hülle befreiten, bei 100° getrockneten Knollen enthielten 2,764% N = 17,275% Eiweiß, 74,96% Stärke, 82,73% N-freie Extraktivstoffe, 1,62% Mineralstoffe, 0,7286% P_2O_5.

3. „Feldzwiebel", einer Oxalisart zugehörig. Die von den Hüllblättern befreite, 0,6 g schwere, bei 100° getrocknete Zwiebel enthielt 1,505% N = 10,03% Eiweiß, 84,68% Stärke, 89,97% N-freie Extraktivstoffe, 1,963% Mineralstoffe, 0,9103% P_2O_5.

4. Kerne des Lekatane genannten Gartenkürbisses der Betschuanen. Die braunschwarz gesprenkelten, etwa 0,09 g schweren, nicht leicht von der Samenschale zu trennenden Kerne enthielten 2,3396% N = 16,25% Eiweiß, 1,464% Mineralstoffe und 16,63% fettes Öl von hellgelber Farbe und mildem Geschmack; Jodzahl 91,245, n_D^{25} = 1,4725.

5. Früchte der Tiliacee Grewia flava D. C. Die stark eingetrockneten, etwa 0,21 g schweren Früchte enthielten 0,6704% N = 4,19% Eiweiß, 63,792% Zucker, als Dextrose berechnet.

6. Steinschweiß, Klippzweet, Kosmetikum der Hottentotten. Pechschwarze, glänzende, zähe MM. von eigenartig aromatischem Geruch u. süßlichem Geschmack, bis auf einen geringen, vornehmlich aus Pollenkörnern bestehenden Rest in W. l.; die wss. Lsg. reagierte schwach sauer und reduzierte FEHLINGsche Lsg. vor der Inversion schwach, nach der Inversion stärker. Der Steinschweiß, welcher sich auf den Felsen zuweilen in fingerdicker Schicht findet und aus Stoffwechselprodd. von Tieren bestehen dürfte, enthielt 3,504% N = 21,90% Eiweiß u. 13,40% Mineralstoffe; in der Asche fand sich viel HCl und P_2O_5, wenig SiO_2, CO_2 und SO_3, ferner Na, K, Al, Fe, Mn und Mg.

7. Medizinisches Harz. Das aus den niedersten Stammteilen eines Busches ausschwitzende Harz, eine braune, harte, körnige M., enthielt außer Harz viel Sand und Pflanzenreste. Die M. erweicht bei 45°. Das Harz selbst ist in A., Ä., Chlf. und Bzn. ll.; Jodzahl 5,55, SZ. 47,8, EZ. 173,6, VZ. 221,4.

8. Klippdachsharn, Medikament der Hottentotten. Der Harn des Klippdachses, Procavia (Hyrax) capensis (Pall.), eine schwarzbraune, zähe M. von unangenehmem, stark ammoniakalischem, schwach aromatischem Geruch, verlor bei 100° 10,41% und war in W. nur teilweise mit alkal. Rk. l. 100 Tle. des getrockneten Harns enthielten 3,09 g N, davon 0,703 g als Ammoniak-N, während der Rest 29,16% Hippursäure entsprach. Der Gehalt an Mineralstoffen betrug 49,90%. In 100 Tln. Substanz waren 22,41% Cl (36,95% NaCl) u. 3% SO_3, aber kein Harnstoff und keine Harnsäure enthalten; die Asche enthielt K, Na, Al, Fe, Ca u. Mg, ferner viel HCl und SO_3, dagegen wenig CO_2 u. P_2O_5. Eine zweite Probe Klippdachsharn war in W. nur teilweise, in verd. HCl unter starker CO_2-Entw. völlig

l.; sie verlor bei 100° 11,48% an Gewicht u. hinterließ beim Glühen 54,70% Rückstand, wovon 35,06% in W. l. waren. Die Asche von 100 g Substanz verbrauchte 964 ccm n. S. zur Neutralisation. In der Substanz wurden gefunden: 3,686% Cl = 5,084% NaCl, 3,086% SO_3, 4,35% N, davon 0,219 g als Ammoniak-N.

9. Hairaharz von Acacia horrida Willd. Unregelmäßige, glänzende, durchsichtige, schwach gelbliche Stücke, im äußeren dem Gummi arabicum ähnlich, l. in W. mit neutraler Rk. zu einem nur sehr schwach klebenden, fade schmeckenden Schleim. Die wss. Lsg. wird durch absol. A., nicht aber durch Bleiacetat, Bleiessig, $FeCl_3$ oder SS. gefällt. FEHLINGsche Lsg. wird erst nach der Inversion reduziert. HNO_3 und HCl bilden Schleimsäure, bezw. Furfurol. Die 10%ig. wss. Lsg. dreht den polarisierten Lichtstrahl im 100 mm-Rohr um +6,25°. N-Gehalt 0,35% = 2,198% Eiweiß. — Die sich in der Abhandlung findenden Beschreibungen u. Abbildungen der Pflanzen und Gebrauchsgegenstände sind dem Werke von LEONHARD SCHULTZE: „Aus Namaland und Kalahari", Verlag von G. FISCHER, Jena, entnommen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 414—29. [6/10. 1907.] Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Anton Burr, *Die Eselinmilch, ihre Eigenschaften und Zusammensetzung.* Bericht über bisher ausgeführte Unterss. (Milch-Ztg. **36**. 553—55. 23/11. 1907.) RÜHLE.

B. Proskauer, E. Seligmann u. Fr. Croner, *Über die Beschaffenheit der in Berlin eingeführten dänischen Milch. Ein Beitrag zur hygienischen Milchkontrolle.* Vff. haben infolge eines Auftrages des Kultusministeriums an das Institut für Infektionskrankheiten die in Berlin anlangende dänische Milch bakteriologisch, namentlich auf die Ggw. von Tuberkelbazillen, untersucht, und der Anfrage gemäß, sich über die Zweckmäßigkeit der Verwendung dänischer Milch im Konsum der Großstadt vom hygienischen Standpunkte aus geäußert. Um dem letzten Teil der Aufgabe gerecht zu werden, wurde die in Berlin an die Händler verteilte dänische Milch mit solcher Milch verglichen, welche in den Berliner Handel gelangte. Die Unterss. wurden im Winter u. Sommer ausgeführt u. erstreckten sich auch auf die chemische Beschaffenheit. Außer der Anzahl der Keime, dem Gehalt an Tuberkelbazillen wurde bei den Prüfungen auf das biologische Verhalten der Milch, z. B. die Beststt. der reduzierenden Energie (Methylenblauprobe), der katalysierenden Eigenschaften, auf den Nachweis stattgehabter Erhitzung, den Verlauf der natürlichen Säuerung — fäulnisfähig war keine der untersuchten Proben — besondere Rücksicht genommen. Als Hauptresultat ergab sich, daß der Verwendung von dänischer Milch im Konsum der Großstadt keine Bedenken entgegenstehen, wenn Verbesserungen im Transport (während der heißeren Jahreszeit gute Kühlung), in der Art der Verteilung, insbesondere bei der in Tanks eingeführten Milch, vorgenommen werden. Für die Säuglingsernährung ist die eingeführte dänische Milch nicht geeignet. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **57**. 173. 1907. Berlin. Chem. Abteil. d. Kgl. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

E. Seligmann, *Über die Reduktasen der Kuhmilch.* Die Arbeiten von SMIDT (Arch. f. Hyg. **58**. 313; C. **1906**. II. 1655) und von BRAND (Münch. med. Wchschr. **54**. 821; C. **1907**. II. 85), die sich gegen die Ausführungen des Vfs. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **52**. 161; C. **1906**. I. 772) richteten, veranlaßten letzteren die Verss. BRANDs nachzuprüfen und eine Reihe neuer Unterss. anzustellen, die sich auf die Frage nach dem Ursprung der Reduktasen in der Milch erstreckten. Nachdem Vf. nachgewiesen hatte, daß auch eine gekochte Milch sowohl die Formaldehyd — Methylenblau (FM) —, wie die Methylenblaurkk. (M) (SCHARDINGERs Rkk.) liefert, falls sie wieder infiziert wird, hat die Methode praktisch ihre Bedeutung für den

Nachweis stattgehabter Erhitzung verloren. Ob das Agens, welches in Milch FM reduziert, ein Ferment oder Bakterien sind, ist deshalb praktisch gleichgültig. Vf. führt Beispiele an, aus denen hervorgeht, daß Milch gegen M u. FM bei 50° dasselbe Verhalten zeigen kann, und daß in diesen Fällen weder Ferment, noch Formalin im Spiele sind. Wahrscheinlich sind es in allen derartigen Fällen die Veränderungen der Bakterienflora und der Eiweißstoffe in alternder Milch, die zu den von SCHMIDT und JENSEN beobachteten Erscheinungen der Zunahme, bezw. der Abnahme des Reduktionsvermögens einer Milch gegenüber FM beim Stehen Veranlassung geben. Die Geschwindigkeit der FM-Rk. frischer Milch bei 70° zeigt eine deutliche Abhängigkeit von den Witterungsverhältnissen, an heißen Tagen erreichte sie die niedrigsten Zeitwerte, an kühleren die höheren. Das Reduktionsvermögen einer frischen Milch wird durch 2-stünd. Aufenthalt bei 37° gesteigert. Die Rk. bei 70° trat auch in erhitzt gewesener und frisch beimpfter Milch nach einiger Zeit wieder auf; dies gilt für die FM- und M-Rk. Daher ist auch die von BRAND empfohlene Reduktion bei 70° kein untrügliches Zeichen für eine stattgehabte Erhitzung. Dadurch, daß in erhitzter Milch die Reduktion von FM bei 70° positiv ausfallen kann, ist der bakterielle Ursprung auch dieser Rk. sehr wahrscheinlich gemacht. — Dem entspricht zugleich das Verhalten der Rk. gegenüber Desinfektionsmitteln. Nach VANDEVELDE bewährt sich für die Unters. von Enzymen, besonders in Milch, eine Auflsg. von Jodoform in Aceton. Hierdurch sollen die Enzyme kaum geschädigt, die Bakterien aber gut unterdrückt werden. Dieses Verhalten auf Milch übertragen, die mit M- u. FM-Reagens versetzt ist, ließ ebenfalls erkennen, daß die Anschauungen von dem bakteriellen Charakter der 70°-Rk. zutrifft. — Nach den Verss. des Vfs. haben, im Gegensatz zu denjenigen von BRAND, weder die Mineral-, noch die organischen SS. einen sehr hohen Einfluß auf den Reduktionsvorgang. Es gehören schon erhebliche Konzentrationen dazu, um hemmend zu wirken. — Die Einw. der Blausäure auf den Reduktionsprozeß ist sowohl in frischer, als in wiederbeimpfter Milch viel geringer, als bisher angenommen wurde.

Die mitgeteilten Verss. haben demnach ergeben, daß auch die 70°-Reduktion der Milch eine Rk. bakteriellen Charakters ist. Was bisher in dieser Frage als Fermentwrkg. angegeben wurde, hat sich als solche nicht erwiesen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **58**. 1—13. 1907. Berlin. Chem. Abteil. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

A. J. J. Vandevelde, *Neue Untersuchungen über die löslichen Fermente der Milch.* Die meisten bisher beim Studium enzymatischer Rkk. gebräuchlichen Antiseptica genügen nicht, mit Sicherheit die Mitwirkung lebender Organismen auszuschließen. Insbesondere sind selbst große Mengen Toluol, Xylol, Aceton, Chlf. (bis zu 5 ccm auf 25 ccm zentrifugierter Milch) nicht imstande, Milch steril zu erhalten. Wie Vf. früher in Gemeinschaft mit DE WAELE u. SUGG (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **13**. 30) gezeigt hat, gelingt letzteres leicht durch H_2O_2. Zu vielen Verss. noch geeigneter ist eine 3%ig. Lsg. von CHJ_3 in Aceton, von welcher 3,3 ccm zu 25 ccm Milch ausreichen, um jedes Bakterienwachstum zu unterdrücken, ohne daß dadurch die Enzymwrkg. geschädigt wird.

Proteolytisches Enzym. Vf. hält die Verss. anderer Autoren zum Nachweis einer *Lactoproteolase* wegen ungenügender Antisepsis für nicht einwandfrei, hat aber selbst bereits früher (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 558; C. **1904**. II. 1244) das Vorhandensein eines besonders im alkal. Medium wirksamen Milchenzyms unter Verwendung von H_2O_2 als Desinfektionsmittel nachgewiesen. Zu den neuen Verss. werden stets 25 ccm Milch mit 3,3 ccm 3%ig. Jodoformlsg. in Aceton bei 37,5° angesetzt. Zur Best. der bei Unterbrechung des Vers. (nach 0—62 Tagen)

vorhandenen Eiweißmengen wird entweder mit Essigsäure heiß gefällt oder zunächst in der Kälte Essigsäure zugesetzt, der Nd. (Lactoproteid A) abgesaugt, dann erhitzt (Lactoproteid B) und das Filtrat mit A. gefällt (Lactoproteid C). Die 3 Fällungen sind als verschiedene Modifikationen des Caseins zu betrachten. — Die Ergebnisse der mit der Milch zahlreicher Kühe angestellten Verss. sind folgende: Das Alter der Kuh, sowie die Menge der von ihr pro Tag gelieferten Milch hat keinen Einfluß auf die Intensität der Proteolyse, ebensowenig das Alter der Milch, d. h. die bei der Probeentnahme seit dem Kalben verstrichene Zeit. Nur die erste nach dem Kalben gegebene Milch ist besonders arm an Proteolase. Die Gesamtmenge der fällbaren Eiweißstoffe geht in allen Fällen zurück (um etwa 30—50 % in 20 Tagen). Das Verhältnis der 3 Modifikationen des Lactoproteids A, B und C zueinander schwankt; jede Art kann im Verlaufe der Proteolyse sich vermehren oder vermindern. Die Röhren blieben stets steril. Auch bei sehr langer Einw. werden nicht mehr als etwa 70 % der Eiweißstoffe verdaut. Blutfibrin wird von der Lactoproteolase in ganz ähnlicher Weise gelöst wie die Lactoproteide. Pankreatin greift die Eiweißstoffe der gekochten Milch stärker an als die der rohen, und zwar um so mehr, je länger die Milch erhitzt war; Pepsin verhält sich umgekehrt.

Im Gegensatz zu der Ansicht zahlreicher früherer Forscher kommt Vf. auf Grund seiner bei Ggw. von CHJ_3 oder nach Sterilisation der Milch mit H_2O_2 vorgenommenen Verss. zu dem Schlusse, daß Kuhmilch eine *Lipase* nicht enthält. Dagegen scheint ein Salol in Phenol u. Salicylsäure spaltendes Enzym, welches durch Kochen vernichtet wird, in äußerst geringer Menge vorhanden zu sein. Mit Sicherheit wird der Nachweis eines koagulierenden Enzyms oder *Chymosins* erbracht: In verschiedenen Proben war nach 3 Wochen etwa die Hälfte der vorhandenen Eiweißstoffe koaguliert; wurde die Milch vorher gekocht, so blieb die Gerinnung aus. (Mémoires publiés par la Classe des sciences de l'Academie royale de Belgique [2] **1907**. 85 Seiten. 12/11. [28/7.] 1907. Sep. v. Vf.) MEISENHEIMER.

L. Marcas, *Über die Ursachen des verschiedenen Wassergehaltes der Kuhbutter.* (Bericht für den 3. internationalen Milchwirtschaftskongreß.) Vf. hat den Einfluß des Waschens und Knetens der rohen Butter, sowie der Temperatur, bei der das Reifen und Ausbuttern des Rahms erfolgte, ferner des Säuregehaltes und der Pasteurisierung des Rahms und des Grades des Ausbutterns auf den Wassergehalt der fertigen Butter festgestellt. (Milch-Ztg. **36**. 542—43. 16/11. 1907. Gembloux.) RÜHLE.

F. W. J. Boekhout und **J. J. Ott de Vries**, *Über die Edamer Käsereifung.* Verss. mit einem Gelatine verflüssigenden Diplococcus führten zu dem Schluß, daß diejenigen Bakterien, welche die Gelatine verflüssigen u. teilweise die Vorinfektion des Käses bilden, keine bedeutende Rolle bei der Käsereifung spielen. Es ist wahrscheinlich, daß Enzyme, die Gelatine verflüssigen, nicht im Käse auftreten, u. daß also Bakterien, welche sie ausscheiden, ohne Bedeutung für die Käsereifung sind. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 526—31. 18/10. 1907. Hoorn [Holland]. Bakteriol. Abtlg. d. landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

F. W. J. Boekhout u. **J. J. Ott de Vries**, *Über den Käsefehler „kort" (kurz).* Vff. zeigen, daß in allen Fällen, wo Gebrauch gemacht wurde von Milchsäurefermenten, welche schnell S. bilden, der Fehler „kort" auftrat, daß dagegen dieser Fehler ausblieb, wenn langsam säurebildende Milchsäurefermente benutzt wurden. Ein Einfluß bei der Bearbeitung kann in diesen Fällen nicht stattgefunden haben, weil die Personen, welche die Käse bereiteten, die nötigen Kautelen anwandten. Unter schnell säurebildenden Milchsäurefermenten sind dann derartige Fermente zu verstehen, deren Kolonien, abgeimpft von Molkengelatine, 30 ccm sterilisierte Milch

bei 22° in höchstens 2 Tagen durch B. von S. zur Gerinnung bringen. Diese Fermente können also den Fehler hervorrufen, werden dies aber nur unter der Bedingung tun, welcher auch in den Verss. genügt wurde, daß sie in großer Zahl vertreten sind. Alle sogen. „korten" Käse wiesen einen bedeutend höheren Prozentsatz an S. auf, als die n., nicht „korten" Käse. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 690—96. 14/11. 750—54. 26/11. 1907 u. Milch-Ztg. **36**. 578. 7/12. 1907. Hoorn [Holland]. Bakteriol. Abtlg. d. landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

Octave Lecomte, *Die persischen Weine. Die Weine von Schiras.* (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [6] **24**. 539; C. **1907**. I. 981.) Analysiert wurden 2 Weine von Schiras, Jahrgang 1892 (I.) und 1905 (III.), und ein Wein von Khallar bei Schiras, Jahrgang 1900 (II.); sämtliche 3 Weine waren dunkelgelb, klar, von angenehmem Geruch und Geschmack.

	I.	II.	III.
D^{15}	0,990	0,9905	0,992
Alkohol	15,5	15,1	15
Önobarometrischer Grad	4	4,5	6
Önobarometrisches Extrakt	21	21,2	24
Extrakt bei 100°	22,20	19,0	22,20
Ablenkung	0,0	0,0	0,0
Reduzierender Zucker, als $C_6H_{12}O_6$	1,60	3,1	5,55
Sulfate, als K_2SO_4	0,23	0,29	0,28
Chloride, als NaCl	0,09	0,11	0,11
Weinstein	1,38	1,27	1,42
Weinsäure	0,13	0,16	0,22
Gesamtsäure, als H_2SO_4	3,28	3,01	3,92
Fixe Säure, als H_2SO_4	3,03	2,74	3,67
Flüchtige Säure, als H_2SO_4	0,25	0,27	0,25
Glycerin	6,68	6,61	6,74
Tannin	0,57	0,69	0,65
Gesamtasche	2,72	2,56	2,40
Gesamtalkalinität: der Asche, als K_2CO_3	1,27	1,57	1,38
Gesamtalkalinität: der l. Asche, als K_2CO_3	0,72	—	1,10
Gesamtalkalinität: der unl. Asche, als K_2CO_3	0,55	—	0,28
Reduziertes Extrakt	19,60	16,9	17,65
Alkohol : Extrakt	6,3	7,1	6,8
Alkohol + Säure	18,78	18,11	18,92

(Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 450—51. 16/11. 1907.) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand u. **W. Mutermilch**, *Über die Erscheinung der Färbung des Schwarzbrotes.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 1048—51. 20/10. 5/11. 1907. — C. **1907**. II. 935.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Otto Rammstedt, *Wage oder Eintauchrefraktometer?* Diese Frage stellt der Vf. in bezug auf die *pharmazeutische Praxis.* Zur Beantwortung derselben gibt er eine Zusammenstellung der Literatur über die Anwendung des Eintauchrefraktometers u. der Urteile darüber. Des weiteren wendet sich Vf. (vgl. auch MATTHES, Chem.-Ztg. **30**. 101; C. **1906**. I. 785) gegen die refraktometrische Best. des Zuckers nach WAGNER (Ztschr. f. öffentl. Ch. **11**. 404; C. **1906**. I. 91) u. des CaO u. MgO nach WAGNER u. SCHULTZE (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 501; C. **1907**. II. 844), weil sie

keine Vorteile gegenüber den bekannten gravimetrischen Methoden bieten. Vf. kommt zu dem Schluß, daß man sich bei Beantwortung seiner anfangs gestellten Frage für die Wage entscheiden müsse. (Pharmaz. Ztg. **52**. 991—94. 27/11. 1907.) HEIDUSCHKA.

Eduard Lücker, *Zur Prüfung und Kenntnis einiger Apothekerwaren.* Vf. berichtet über die bei der regelmäßigen Kontrolle von Drogen und Chemikalien gesammelten Beobachtungen. Erwähnt seien folgende: Bei *Acetanilid* ist die Isonitrilrk. zur Identifizierung neben der Indophenolprobe entbehrlich. — *Chlorammonium* ist nicht selten rhodanhaltig. — Zur Prüfung des *Nelkenöles* auf Terpentinöl kann das Verhalten des Öles gegen Natronlauge herangezogen werden. Mit der vierfachen Menge Natronlauge gemischt, wird das Eugenolnatrium in wunderschönen gelben Nadeln erhalten, die sich beim Erwärmen zu einer feurig klaren Fl. lösen; Terpene verraten sich durch Trübung. — Das *Glycerin* des Handels ist stets buttersäurehaltig. — Zur Prüfung des *Senfspiritus* auf Brennspiritus ist eine Entschwefelung mit $HgCl_2$ oder Bleiessig in alkal. Lsg. zweckmäßig. — Einen pyridinhaltigen *Salmiakgeist* erkennt man beim Titrieren gegen das Ende der Operation durch den dann deutlich wahrnehmbaren Geruch des Pyridins. Auch rhodanhaltiger und nach Leuchtgas riechender Salmiakgeist wird angetroffen. — *Bleiweiß* u. *Bleiglätte* sind auf ihre Löslichkeit in SS., bezw. Essigsäure zu prüfen. — *Weißer Pfeffer* ist auf einen event. Kalkgehalt zu untersuchen. — Als *Muskatblüte* ist nur die Banda-Macis zulässig. Die ölarme Bombay-Macis ist durch die starke Rötung des alkoh. Auszuges durch NH_3, bezw. eines mit dem alkoh. Auszug getränkten Fließpapierstreifens durch Barytwasser zu erkennen. — Bei der Prüfung der *Mennige* kann die Oxalatmethode gut durch das Verf. von PIESZCZEK (Pharmaz. Ztg. **42**. 88) ersetzt werden. (Apoth.-Ztg. **22**. 1045—46. 30/11. 1907. Berga.) DÜSTERBEHN.

Max Sauer, *Aufbewahrung von Eau de Javelle.* Vf. teilt aus seiner Erfahrung mit, daß die braunen Glasstöpselflaschen, in denen er den gefertigten Liquor Natr. hypochloros. aufbewahrte, nach einiger Zeit schwache Risse zeigten, die sich vergrößerten und zum Lecken der Flaschen führten. Gewöhnliches grünes Glas erweist sich als beständig. (Pharmaz. Ztg. **52**. 954. 13/11. 1907.) JOST.

Otto Schmatolla, *Neue Tonerdeacetate. Lenicet und seine Imitationen.* Lenicet (vgl. DRP. 160348; C. **1905**. I. 1575; II. 1280. 1816) ist ein basisches Aluminiumacetat ($^2/_3$), dem die Formel $Al_2O \vdots (CH_3COO)_4H_2O$ zukommt. Es läßt sich als das eigentliche Acetat des Al erklären, von dem der *Liquor Aluminii acetici* eine wasserlösliche, amorphe Modifikation ist. — Nachahmungen des Lenicets sind die Estonpräparate *Eston*, *Formeston* (Pharmaz. Ztg. **52**. 407; C. **1907**. II. 352) u. *Subeston.* Sie lösen sich zum Unterschiede von Lenicet selbst in starken, anorganischen SS. schwer und unvollkommen und enthalten neben Alkalioxyden wesentliche Mengen H_2SO_4. Subeston, das ein basisches $^1/_2$ Acetat sein soll, ist ein $^2/_3$ Acetat mit erheblichen Mengen Aluminiumsulfat u. freiem Aluminiumoxyd. (Pharm. Post **40**. 811—12. 24/11. 1907.) HEIDUSCHKA.

H. v. Hayek, *Die Schwankungen in der Zusammensetzung des Ichthyols.* Vf. hat sieben in Originalpackung bezogene Ichthyole verschiedener Herkunft analysiert. Aus den Ergebnissen zieht er folgende Schlußfolgerungen: Die Schwankungen bezüglich des Gehaltes an Trockensubstanz sind für die Brauchbarkeit des Präparats ohne Belang; den Gehalt an Ammoniak und Ammoniumsulfat kann man praktisch als konstant ansehen. Die beträchtlichen Schwankungen des nicht oxydierten Schwefels, der als eigentlich wirksames Prinzip des Ichthyols zu betrachten ist, sind in der Natur des Rohprod., des Ichthyolöls, begründet. Das Öl (Kp. ca. 120—255°)

ist nicht einheitlich, sondern ein Gemenge organischer Verbb., vorwiegend KW-stoffe. Eine künstiche Beseitigung der Differenz in der Zus. des Ichthyols hat sich in der Praxis als nicht erforderlich herausgestellt. Gleichfalls zu vernachlässigen ist die Menge der doppelten Bindungen, die man zur Erlangung von Vergleichswerten mittels Bromwasser titrimetrisch ermitteln kann. Vf. bestimmte die *Additionsfähigkeit für Br* beim *Ichthyolammonium* u. bei der *Ichthyolsulfosäure*. Je 2 g der sieben Muster addierten hierbei Brommengen von 0,278—0,312 g, bezw. 0,155—0,205 g. — Sämtliche beobachteten Schwankungen sind, wie die Erfahrung lehrt, in diesen Grenzen vollkommen zulässig. (Pharmaz. Ztg. **52**. 952—53. 13/11. 1907. Innsbruck. Pharmakol. Inst. d. Univ.) JOST.

C. Hartwich, *Weitere Bemerkungen über Semen Strophanti*. Vf. schließt sich rückhaltlos den Schlüssen und Forderungen, die A. MEYER in seiner Arbeit (Arch. der Pharm. **245**. 351; C. **1907**. II. 1439) über Semen Strophanti ausspricht, an. Für die Prüfung der Samen hält er an der Forderung fest, daß von 20—30 ausgelesenen Samen aus 1 kg sich alle mit H_2SO_4 grün färben müssen. — Bei der Unters. von Mustern fand Vf. als Verunreinigung, Samen von Strophantus Nicholsonii Holmes, die mit H_2SO_4 keine Grünfärbung gaben. — Ferner wird berichtet, daß außer Hispidus und Kombe zurzeit 2 Strophantus, wenn auch nur in den Früchten, bekannt sind, deren Samen mit H_2SO_4 grün werden: der Strophantus von der Insel Los u. der Strophantus vom Niger. — Die Beobachtungen über das ungleichmäßige Auftreten der Grünfärbung mit H_2SO_4, in ein und demselben Samen, die Vf. neuerdings gemacht hat, erklärt er durch die Annahme einer sogenannten „vegetativen Bastardspaltung". Ursprünglich hat eine Pflanze mit Strophantin sich mit einer ohne Strophantin bastardiert, und in einer späteren Generation treten in einem oder mehreren Samen einer oder mehrerer Früchte die genannten Eigenschaften der beiden Eltern getrennt in den beiden Keimblättern auf. (Apoth.-Ztg. **22**. 1017—19. 23/12. 1907.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

Jean Becquerel, *Über die Messung der anomalen Dispersion in Krystallen bei verschiedenen Temperaturen und über einige theoretische Folgerungen*. Die starke Intensitätszunahme, welche man für die Mehrzahl die Spektralbänder beobachtet, wenn man einen Krystall in fl. Luft taucht, rührt nicht allein von dem Schmalerwerden dieser Bänder her, sondern auch von einer Vermehrung der absorbierten Gesamtenergie, entsprechend der Zunahme der DE. Außer den Beobachtungswerten enthält die Arbeit eine Formel zur Berechnung der partiellen DE., sowie Betrachtungen über Gesamtladung, Gesamtmasse u. Zahl der Elektronen. Letztere, insoweit die Elektronen absorbieren und an der Erzeugung eines bestimmten Spektralbandes beteiligt sind, schwankt innerhalb gewöhnlicher Temperatur und derjenigen der fl. Luft bis zum dreifachen Wert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 795—98. [11/11.* 1907.].) LÖB.

J. Samojlow, *Die Mineralogie der Ganglagerstätten des Nagolnij Krjasch* (*Donetz-Bassin*). Hier sei folgendes wiedergegeben: *Gold* wurde unter anderem in Monchiquiten und Camptoniten nachgewiesen. *Amalgam* in Verbindung mit Zinnober, noch häufiger mit Embolit, aus 49,26 Hg, 50,15 Ag bestehend, ist das erste russische Vorkommnis. In *Zinkblende* wurde 0,004% Ag und 0,0003% Au nachgewiesen. Dichter, erdiger *Embolit* in Knauern tritt oben im Eisenhut am Semjonoffhügel auf, mit tonigem Limonit innig verwachsen, oft von Silberamalgam, Zinnober und

gediegen Silber begleitet. Auf frischem Bruche hellstrohgelb verändert er am Lichte momentan seine Farbe durch Grünlichgrau, Dunkelgrau ins Schwarze. Chemische Zus. im Mittel 44,03 AgCl, 54,97 AgBr, also entsprechend der Formel AgCl·AgBr. Hierfür wird, da eigentlicher Embolit die Zus. 3 AgCl·2 AgBr besitzt, der Name *Orthobromid* in Vorschlag gebracht. — *Chlorit*, primär, schuppig, bildet dünne Adern und kleine Nester im Gangquarz. $D^{18,5}$. 2,99. Der Analyse 1 nach entsprechend der Formel: $4R_2^{I}O \cdot 4R^{II}O \cdot 3SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 = H_8(Fe,Mg)_4Al_4Si_3O_{20}$, dem Ripidolith (Prochlorit) von Steele Mount am nächsten stehend. — *α-Chloritit*, primär, selten. Auf frischem Bruch hellgrünlich und fettglänzend, auf weniger frischen Oberflächen weiß. Blätterig und schuppig. Bildet chloritartige, kugelförmige Einschlüsse im Ankerit und Quarz, sitzt auf Bleiglanzdrusen, kommt aderförmig im schwarzen Tonschiefer am Kontakt mit Quarzgängen vor u. umhüllt Pyritkrystalle. $D^{15,5}$. 2,63. Nach Analyse 2 der Formel: $7H_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ oder $4(H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2) \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$ entsprechend. Verliert beim Erhitzen auf 200° 0,35% H_2O, die in der Analyse nicht mit in Rechnung gezogen worden sind. Behufs einer Namensgebung dieses in seiner Zus. keinem der bekannten Silicate entsprechenden Minerals schlägt Vf. zunächst vor, die von VERNADSKY angenommene Chloritsäure OH·Al : O_2 : Si : O_2 : Al·OH (N. Jahrb. f. Mineral. 1902. II. 192) als *Chloritit* zu bezeichnen und hiernach die untersuchte Substanz als *α*-Chloritit zu benennen in der Voraussetzung, daß noch andere Spezies aufgefunden werden mögen, die sich mehr oder weniger der hypothetischen Chloritsäure nähern:

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	Summe
1.	10,56	26,07	27,90	2,59	23,26	0,75	8,72	—	99,85
2.	14,01	35,12	48,16	—	—	0,61	Sp.	1,98	99,88.

(Materialien z. Geol. Rußl. 23. 1—244; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 191—98. 2/11. 1907. Ref. DOSS.) HAZARD.

E. A. Wülfing, *Einiges über Mineralpigmente.* Die Farbe des Rauchquarzes kann nicht auf die bei der Dest. erhaltenen öligen Prodd. zurückgeführt werden wegen der feinen Verteilung des Pigmentes und der festen Umschließung des dilut verteilten Pigments. Diese würde bei der Dest. eine völlige Zerstörung der Substanz bedingen. Durch die Zerstörbarkeit auch bei feinster Verteilung in der Hitze wird die organische Natur des Pigments nicht bewiesen. Zunächst wurden Verss. darüber angestellt, ob bei Entfärbung durch Hitze Gewichtsverlust eintritt. Fast ganz entfärbter Rauchtopas hatte nach Erhitzung auf 300° weniger als 0,001%, hellerer vom Gotthard bei völliger Entfärbung weniger als $^1/_{3000}$% an Gewicht verloren. Die Entfärbung ist also bei Gewichtskonstanz möglich u. nicht auf die abdestillierten, öligen Prodd. zurückführbar. Sodann wurden an verschieden, aber intensiv gefärbten Mineralien (Quarz, Flußspat, Diamant) sorgfältige Messungen der Brechungskoeffizienten angestellt und konstatiert, daß die Färbung auf die Lichtbrechung einen ganz geringen Einfluß ausübt. Amethyst und Rauchtopas ändern beispielsweise die Brechungsindices bei Entfärbung in Glühhitze so wenig wie Bergkrystall beim Glühen. Jedenfalls ist die Menge des Pigments bei den untersuchten Mineralien eine sehr geringe. Sie wurde geschätzt durch Vergleichung der Mineralien mit ähnlichen Lsgg. von Fuchsin, Methylgrün und -violett, Kaliumpermanganat u. einer Suspension von chinesischer Tusche unter der Voraussetzung, daß die Mineralpigmente ebenso stark färben als diese künstlichen Substanzen. Danach würde enthalten: 1 kg rosa Flußspat von Göschenen 1 mg Pigment ähnlich dem Fuchsin, 1 kg grünblauer Flußspat von Weardale 3 mg Pigment ähnlich dem Methylgrün, 1 kg Amethyst 3 mg Pigment ähnlich dem Methylviolett u. 15 mg Pigment ähnlich dem Kaliumpermanganat und 1 kg Rauchquarz 15 mg Pigment

ähnlich dem kohligen Rückstand der Tusche. Jedenfalls zeigen die Unterss., daß unsere Ansichten über die Natur der Mineralpigmente sich noch auf unsicherem Boden bewegen, daß die letzteren aber keinen nennenswerten Einfluß auf die Lichtbrechung ausüben, und daß dieser demnach ihr hoher diagnostischer Wert bleibt. (Festschrift, HARRY ROSENBUSCH zum 70. Geburtstag gewidmet 24. Juni 1906. 49—67; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 166—68. 2/11. 1907. Ref. BAUER.) HAZARD.

H. Siedentopf, *Über künstlichen Dichroismus von blauem Steinsalz.* Künstlich (additiv oder subtraktiv) blau gefärbtes und natürliches blaues Steinsalz zeigen, senkrecht zu einer Hexaederfläche gedrückt, stets blau-roten Dichroismus, unabhängig von dem Abstand und der Größe der Farbteilchen. Die Farbteilchen müssen weicher sein als das umgebende plastische Medium. Während des Drückens ordnen sich die ursprünglich unregelmäßigen Polarisationszustände der Farbteilchen; nach einigen Wochen destillieren die Teilchen wieder in die ungeordnete Lagerung auseinander.

Man kann mit Kathodenstrahlen auf dem NaCl metallisch glänzende, fast undurchsichtige Überzüge von Na erhalten, wenn man frisch gespaltene, ganz wasserfreie NaCl-Krystalle in die mit planer Al-Kathode versehene Bestrahlungsröhre legt, von außen kühlt und in Abständen bestrahlt, sonst destilliert das Na als leuchtend gelbe Wolke fort und schlägt sich an der Wand farbig nieder. Noch leichter gelingt die Erzeugung von solchen metallisch glänzenden Ndd. durch subtraktive Färbung mit Kathodenstrahlen auf frischen Flußspatflächen, weil der Kp. von Ca höher liegt als der von Na. Bei zu starker Bestrahlung entsteht hier ein orangeroter Nebel, der die Ca-Linien zeigt. Ist das Metall fortdestilliert, so sieht die ursprünglich frische Spaltfläche wie fein matt geschliffen aus. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 621—23. 15/11. [18/9.*] 1907. Jena-Dresden.) W. A. ROTH-Greifsw.

F. Bordas, *Einwirkung von Radiumbromür auf kostbare Tonerdegesteine.* Wenn man ein Röhrchen mit stark aktivem Radiumbromür in direkten Kontakt mit einem in Kork festgeklemmten Stein bringt, so erhält man in letzterem sehr rasch und vollkommen die möglichen Farbänderungen. Fleckenbildung wird vermieden, wenn man immer nach einigen Stunden die Stellung des Röhrchens ändert. Durch Verwendung mehrerer Tuben wird der Prozeß beschleunigt. Einwickeln in Papier oder Abschluß des Lichts ist nicht notwendig. Farblose *Korunde* werden in kurzer Zeit gelb, schwach gefärbte *Topase* und Rubine färben sich intensiver. Eine von einem Fabrikanten künstlicher *Rubine* gelieferte Perle, die außer Tonerde nur schwächste Spuren von Chrom enthielt, wurde rasch rosa, dann gelbrot. Die künstlichen Steine scheinen sich also wie die natürlichen zu verhalten, und schwache Spuren von Metallen durch Ra nachweisbar zu sein. Ein farbloser Korund begann sich bei der oben angegebenen Behandlung in flüssigem N (—200°) rasch zu färben und wurde in einem D'ARSONVALschen Rezipienten nach mehreren Tagen gelb. Da in sehr niedrigen Temperaturen chemische Rkk. fast nicht stattfinden, scheint die *Färbung der Steine durch Ra* also kein chemischer Prozeß (Oxydation?) zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 800—1. [11/11.* 1907.].) HAZARD.

Daniel Berthelot, *Über die Färbung mancher Edelsteine durch Radioaktivität.* Im Verfolg seiner C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 477; C. **1906**. II. 1689 veröffentlichten Studien stellte Vfs. Vater 6 Glasröhrchen mit Bruchstücken verschiedener Körper an und neben ein solches, das verschlossen war und radiumhaltiges Bariumchlorür enthielt. Im Nachbarzimmer wurden die zum Vergleich dienenden Bruchstücke aufbewahrt. Nach 11,5 Monate langem Stehen zeigte sich folgendes: Schöne Krystalle von farblosem *Quarz* und weißem, rissigem *Flußspat* (*Fluorit*)

aus den Pyrenäen sind farblos geblieben, weil sie frei von färbbarer, anorganischer oder organ. Materie sind. Andernfalls hätten sie wohl bereits im Erdinnern eine Färbung angenommen. Das Gegenstück bildet *Amethyst* aus Uruguay, in dem man Mn nachweisen kann. Derselbe entfärbt sich beim Erhitzen durch Desoxydation des Mn-Salzes, oxydiert u. färbt sich aber wieder unter dem Einfluß des Radiums. Ebenso verhält sich violettblauer Flußspat von Weardale. Ein weißer Flußspat mit Spaltrissen, der in einer konz. Lsg. von Manganacetat gelegen hatte, färbte sich unter dem Einflusse des Radiums im Innern rosa. Quarz blieb bei gleicher Behandlung farblos. Grüner Smaragd aus Tyrol, der beim Erhitzen nach Acrolein roch, nahm durch Radium keine Farbe wieder an, weil der färbende KW-stoff zerstört war. Das gleiche negative Resultat gab ein weißer Smaragd aus Limoges sowohl für sich allein wie nach dem Eintauchen in einen Öltropfen. Konz. Lsgg. von Manganacetat und Manganchlorür in mit Korkstopfen verschlossenen Röhrchen behielten ihre Rosafärbung ohne irgend welche Änderung. Nach diesem Befunde kann man kaum annehmen, daß die Färbung in Krystallen darauf beruht, daß Ionen entladen u. Metall in sehr feiner Verteilung niedergeschlagen würde. Wenn Stufen von Kaliumsulfat sich durch Radium färben, dies aber nach dem Erhitzen nicht mehr tun, so liegt dies jedenfalls wie beim Smaragd an der Zerstörung organischer Verunreinigungen. Wurde *Kaliumsulfat* in Kautschukröhren der Einw. des Ra ausgesetzt, so färbte es sich grün, wurde aber durch Waschen mit Chlf. farblos, wogegen letzteres beim Verdunsten einen grünen Nd. hinterließ. Daraus ergibt sich, daß die Grünfärbung organischer Natur war. Man darf nach alledem hoffen, daß es gelingen wird, durch Radiumbestrahlung Steine künstlich zu färben, soweit deren in der Natur beobachtete Farbe auf KW-stoffen beruht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 818—28. [11/11. 1907.*].) HAZARD.

O. Mügge, *Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Quarzes gegenüber Flußsäure.* Unter Zersetzungsgeschwindigkeit versteht Vf. die Anzahl von Milligrammen, die von einer Fläche von 1000 qmm in einer Minute entfernt werden. Man kann daraus leicht die Dicke der abgetragenen Schicht und die Geschwindigkeit in Zentimetersekunden berechnen. Sie ist von der Temperatur u. der Konzentration des Lösungsmittels und namentlich von der Lage der Fläche am Krystall abhängig. Diese letztere Abhängigkeit und ihr Zusammenhang mit den Ätzfiguren sollte am Quarz festzustellen versucht werden. Von den Ergebnissen sei hier nur angeführt, daß die Basis am stärksten und die positiven Rhomboeder stärker als die negativen angegriffen werden. Vf. tritt schließlich der von WHITNEY u. NERNST ausgesprochenen Ansicht entgegen, wonach die Auflösungsgeschwindigkeit nicht von der Struktur des Krystalles, sondern von der Diffusionsgeschwindigkeit der an der Grenzfläche fest-flüssig gesättigten Lsg. in die ungesättigte abhängt. Er nimmt an, daß die Geschwindigkeit der Zersetzungsvorgänge auf verschiedenen Flächen abhängig ist von der als höchst ungleich vorauszusetzenden Geschwindigkeit, mit der das SiO_2 von verschiedenen Flächen aus in Lsg. geht. Man kann sich vorstellen, daß, da SiO_2 außerordentlich viele Hydrate zu bilden imstande ist, über verschiedenen Flächen verschiedene Hydrate entstehen, je nachdem der Krystallbau das Herausreißen größerer oder kleinerer Komplexe von SiO_2 begünstigt. (Festschrift, HARRY ROSENBUSCH gewidmet zum 70. Geburtstag 24. Juni 1906, 96—126; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 178—80. 2/11. 1907. Ref. BAUER.) HAZARD.

A. Lacroix u. A. de Schulten, *Ein neues Mineral aus den Bleischlacken von Laurium.* Das neue Mineral kleidet Höhlungen in einer glasreichen Schlacke aus, welche sonst noch Holzkohlenreste, Laurionit, Fiedlerit und Matlockit enthielt. Es ist die jüngste B., ist weiß oder bräunlichgelb, harzglänzend und bildet scheinbar

hexagonale, rhombische Prismen (0,5770 : 1 : 0,2228). Härte 7,1, D. 3,5. Bis 150° zeigt es keinen Verlust, schmilzt leicht, wobei Bleichlorür sublimiert, ist unl. in W., l. in kalter HNO_3. Nach der Analyse 12,49 As_2O_5, 38,86 PbO, 36,38 Pb, 12,47 Cl ist die Formel $Pb_3(AsO_4)_2$, $3PbCl_2$. Eine vergleichbare Zus. besitzt nur der Mimetesit, bei dem aber das Verhältnis des Arseniats zum Chlorür umgekehrt ist. Als Bezeichnung wird *Georgiadesit* gewählt. Vff. empfehlen, den eisernen Hut von Bleierzgängen nach dem Mineral zu durchforschen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 783—85. [11/11. 1907.*].) HAZARD.

Ernesto Manasse, *Tetraedrit der Frigidogrube (Varietät Frigidit) und seine Begleitmineralien.* Das *Fahlerz* (Coppit Bechi, Frigidit A. D'ACHIARDI) bildet dichte, stahlgraue Massen, Härte ca. 4. D. 4,7—4,8. Tetraedrischer Habitus. Analyse 1 u. 2 führen auf die Formel $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3 + {}^1/_4(6R^{II}S \cdot Sb_2S_3)$, worin Fe : Zn = 5 : 1. Analyse 3 gibt $3Cu_2S \cdot R_2^{III}S_3 + {}^1/_2(6R^{II}S \cdot R_2^{III}S_3)$ mit Fe : Ni = 4 : 2. Der Frigidit ist also eins der wenigen bekannten Ni-haltigen Fahlerze, doch erwies sich der Ni-Gehalt als viel geringer wie in der früheren Analyse von FUNARO (7,55 Ni), auf der die neue Spezies beruhte. — Begleitmineralien sind: Eisenspat (helle Varietät $2FeCO_3$, $MgCO_3$, dunkle $5FeCO_3$, $MgCO_3$), Magnetkies, Quarz, Kupferkies, Kupfervitriol, Pyrit, Markasit, Bleiglanz, Blende, Meneghinit.

	Pb	Cu	Sn	Fe	Zn	Ni	Sb	As	S	Summa
1.	Sp.	37,42	—	6,60	1,72	0,23	29,28	Sp.	25,70	100,95
2.	Sp.	37,54	Sp.	6,01	1,98	0,14	29,54	Sp.	25,48	100,69
3.	0,26	30,04	Sp.	9,83	0,59	3,46	28,82	1,50	24,48	98,98

(Atti Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa **22**. 15 SS.; N. Jahrb. f. Mineral **1907**. II. 176—78. 2/11. 1907. Ref. BAUER.) HAZARD.

E. Fedorow, *Yttrocalcit.* Zwei als „Fluocerit, Finbo" erworbene, fast weiße, von grünlichen, bis grünlichschwarzen Streifen durchsetzte Krystalle. Hexagonal. Deutliche Spaltbarkeit nach $\{10\bar{1}0\}$. Optisch negativ. Sehr schwach doppelbrechend. D^{20}. 3,19. Härte je nach der Fläche zwischen 4 und 6 schwankend. Leicht durch SS. zersetzbar, aber unschmelzbar. KUPFER fand: 53,22 CaF_2, 0,18 MgF_2, 42,95 YF_3, 1,92 CeF_3, 0,42 Glühverlust, danach angenähert die Formel $10(Y,Ce)F_3 \cdot 25CaF_2 \cdot H_2O$, oder unter Ausschluß des Glühverlustes $2(Y,Ce)F_3 \cdot 5CaF_2$. (Gornyi-[Berg-] Journal **3**. 264—71; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 175. 2/11. 1907. Ref. DOSS.) HAZARD.

C. Doelter, *Über die Schmelzpunkte der Silicate.* Die neuen FF. wurden nach der optischen Methode bestimmt. Beim Übergang der krystallisierten in die flüssige Phase können 3 Punkte unterschieden werden: 1. der Anfangspunkt, Schmelzbeginn; 2. der Punkt, bei dem die feste Phase verschwunden ist und ein glasig isotroper, aber viscoser Körper vorliegt; 3. der Punkt, bei dem dieser dünnflüssig wird. Nur die beiden ersten sind in Betracht zu ziehen. Die Präparate wurden wiederholt photographiert. Fassait vom Monzoni, bei 1195° Punkt 1, bei 1215° Punkt 2. Diopsid vom Zillertal eisenfrei, bei 1305° Anfang der Veränderung, bei 1330° Punkt 2. Diopsid von Ala (mit 2,91% FeO), bei 1250° Punkt 1, bei 1270° Punkt 2. Diopsid von Nordmarken (mit 17,34% FeO), bei 1135° Punkt 1, bei 1160° Punkt 2. Diopsid, künstlich, eisenfrei, bei 1305° Punkt 1, bei 1330° Punkt 2. Nephelin vom Mte. Somma rein, bei 1110° Punkt 1, bei 1190° Punkt 2. Eläolith von Miask, rein, bei 1130° Punkt 1, bei 1190° Punkt 2. Edler Olivin (40,21 SiO_2, 11,33 FeO, 47,48 MgO, 0,57 CaO, entsprechend $8Mg_2SiO_4 \cdot 1Fe_2SiO_4$), bei 1395° Punkt 1, bei 1410° Punkt 2. Olivin vom Mte. Somma mit 13,14 FeO, bei 1315° Punkt 1, bei 1350° Punkt 2. Olivin vom Kapfenstein mit 9,86 FeO, bei 1360° Punkt 1, bei 1380° Punkt 2.

Olivin von Söndmöre mit 8,18 FeO, bei 13,90° Punkt 1, bei 1415° Punkt 2. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **115**. I. 1329—45; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 171—72. 2/11. 1907. Ref. BRAUNS.) HAZARD.

A. Johnsen, *Beiträge zur Kenntnis natürlicher und künstlicher Gläser.* Altes, in einer Kiesgrube bei Lindenberg, Kreis Ortelsburg, gefundenes Glas hatte den hohen Kaligehalt von 23,60 %. Der Brechungsquotient reagiert bei natürlichen u. künstlichen Gläsern schärfer auf geringe chemische Änderungen als die D. u. die Schärfe der Totalreflexionskurven gibt für die Homogenität der Gläser einen vorzüglichen Maßstab ab. (Schriften der phys.-ökonom. Ges. Königsberg **47**. 105—10; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 216. 2/11. 1907. Ref. MILCH.) HAZARD.

L. de Launay, *Beobachtungen über die Kaoline von Saint-Yrieix.* Die Kaolinlagerstätten im Zentralplateau von Frankreich reichen nirgends in bedeutende Tiefe, woraus Vf. schließt, daß sie das Ergebnis oberflächlicher Verwitterung und der Wasserzirkulation über dem Grundwasserspiegel sind, also nichts mit postvulkanischen Prozessen zu tun haben. (Annales des mines **3**. 49—115; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 242. 2/11. 1907. Ref. BERGEAT.) HAZARD.

W. P. Smirnow, *Über den Grammatit von Slatoúst (südlicher Ural).* Das mit Calcit und Dolomit innig verwachsene Mineral wurde durch Behandlung mit verd. HCl isoliert und ergab 57,83 SiO_2, 13,92 CaO, 23,59 MgO, 3,03 Fe_2O_3, 1,55 H_2O, demnach die Formel $(2CaSiO_3)(7MgSiO_3)(H_2SiO_3)$. (Travaux de la Soc. Imp. des Naturalistes de St. Petersbourg **33**. livr. 5. 45—51; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 93. 12/11. 1907. Nowo Alexandria. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

H. Böckh, *Über den Fichtelit als das erste monoklin-hemimorphe Mineral.* Der Fichtelit stammt aus dem Lignit von Redwitz in Bayern und wurde aus Lg. in 4—7 mm langen Tafeln erhalten. In der Richtung der Orthodiagonale Hemimorphismus, indem die Pyramide nur an dem einen Ende dieser Achse ausgebildet ist. Der analoge Pol liegt am linken Ende der Orthodiagonale. 1,428 : 1 : 1,755, $\beta = 126° 57'$. (Földtani Közlöny **34**. 369—70; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 70. 12/11. 1907. Schemnitz. Ref. ZIMÁNYI.) ETZOLD.

C. Schmidt, *Vivianit in den Diluvialtonen von Noranco bei Lugano.* In blauem Diluvialton fanden sich scheibenförmige bis stengelige Konkretionen von blaugrauem Vivianit, mit rauher Oberfläche und u. Mk. feinfaseriger Struktur. D. 2,542 (etwas verunreinigt). HINDEN fand an nicht ganz reinem Material 24,56 P_2O_5, 21,83 FeO, 11,56 Fe_2O_3, 22,15 H_2O, 5,76 MgO, 2,50 $CaCO_3$, 13,15 in HCl Unlösliches. Der Vivianit ist also zum Teil oxydiert. (Eclogae geologicae helveticae **9**. 76—77; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 189. 2/11. 1907. Ref. BAUER.) HAZARD.

Henry Hubert, *Ein Alkaligranitmassiv von Dahomey.* Die Höhen von Fita bestehen aus einem Natronamphibol führenden Alkaligranit. In der mittelkörnigen gepreßten Varietät sieht man Quarz, Feldspat (Orthoklas, Mikroklin und Albit), sehr dunklen Riebeckit, etwas Biotit, Zirkon und Apatit. In einer feinkörnigen Abart nimmt der Riebeckit Nadelform an. In Gängen tritt entweder Quarz oder riebeckitführender Mikrogranit auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 764—65. [4/11.* 1907].) HAZARD.

Louis Duparc, *Über die Uralitisation des Pyroxens.* Vf. hält seine C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 223; C. **1904**. II. 612 veröffentlichten Anschauungen auf-

recht. Er hat im asiatischen Ural leukokrate, denen von KOSWINSKY entsprechende Ganggesteine beobachtet, welche Pyroxenite durchsetzen und durch Bruchstücke von diesen gelegentlich breccienartig werden. Durch Einw. des Feldspatmagmas auf den Pyroxen war in den Fragmenten Hornblende entstanden, und zwar vor der definitiven Verfestigung. Die Hornblendebildung reichte so weit, wie das Magma in Kontakt mit dem Pyroxen kommen konnte, größere Fragmente wiesen die Veränderung im Inneren nicht auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 766—67. [4/11.* 1907].) HAZARD.

E. W. Skeats, *Chemische Zusammensetzung der Kalksteine gehobener Korallen-inseln, sowie Bemerkungen über deren mikroskopische Struktur.* Der Mg-Gehalt in den jungen Riffkalken ist sehr verschieden; sehr gering ist er meist in jüngst gehobenen Wallriffen, auf manchen Inseln sind einzelne Horizonte stärker dolomitisiert als andere, besonders die höchstgelegenen Riffkalke sind oft sehr Mg-reich. Manche Inseln sind zwar durchaus dolomitisch, doch hat sich nie ein Normaldolomit gefunden, vielmehr steigt $MgCO_3$ kaum über 40%. Ca-Phosphat ist meist nur bis 0,3% zugegen, wenn nicht durch Vogelexkremente eine Steigerung hervorgerufen wird. Organische Substanz macht in den jüngsten Kalksteinen bis 1,5% aus, verschwindet aber bei zunehmender Verfestigung und Umkrystallisierung. In HCl unl. anorganische Materie beträgt im allgemeinen 0,01—0,2% und steigt nur durch benachbarte vulkanische Gesteine bis 4%. — Die ursprüngliche Struktur wird am besten in Wallriffen erhalten, die Kelche füllen sich mit Kalkschlamm, der zu Aragonit umkrystallisiert, und zwar stehen die gebildeten Krystalle in krystallographischer Kontinuität mit den die Kelche aufbauenden Aragonitsäulchen. Der Korallenfels besteht meist aus verhärtetem Korallensand mit sehr verschiedenen organogenen Hartgebilden; die Verfestigung wird dabei durch verfestigten Kalkschlamm oder neu gebildeten Calcit bewirkt. In den jüngeren Kalken sind die Organismenreste nicht umkrystallisiert, in den älteren geht (häufig unter völliger Vernichtung der Form des organogenen Materiales) der Aragonit in Calcit über. Weitere Veränderungen gehen dann mit der Anreicherung des $MgCO_3$ vor sich, doch wird die Dolomitbildung erst bemerkbar, wenn $MgCO_3$ 15% übersteigt, in welcher Form diese Substanz bis dahin auftritt, war nicht festzustellen. Zunächst wird der feine Schlamm dolomitisiert, viel später erst die Organismenreste. Eine bestimmte Reihenfolge war nicht festzustellen, doch wird Halimeda meist sehr früh angegriffen, während Foraminiferen oft lange widerstehen. Oft hat ein Dolomitkrystall einen Calcitkern, oder Zonen von Calcit und Dolomit folgen aufeinander. (Bull. Mus. Comp. Zool. HARVARD-Coll. 42. Geol. Ser. 53—126; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 217—18. 2/11. 1907. Ref. PHILIPPI.) HAZARD.

Karl Stegl, *Über die fossilen Brennmaterialien Italiens und die Braunkohlenwerke Ribolla und Casteani in der Provinz Grosseto.* Die inmitten der Maremmen im ehemaligen Großherzogtum Toskana gelegenen Braunkohlenvorkommen werden dem Miozän zugerechnet, sind durch Verwerfungen und Hebungen etwas gestört, enthalten aber Kohle genug für einen langjährigen Betrieb (geschätzt werden 162000000 cbm). Nach den im Original angeführten Unterss. und Analysen stellt sich der Heizeffekt auf 3716 Calorien, also die Hälfte der Cardiffkohle, doch dürfte bei den niedrigen Gestehungskosten erfolgreiche Konkurrenz möglich sein. Verss. ergaben, daß bei Zusatz der gleichen Menge Steinkohle ein brauchbarer Koks erzeugt werden kann; bemerkenswert ist schließlich der hohe Gehalt an Ammoniak (dreimal so viel wie in den meisten Steinkohlen), an Gas u. auch an Teer, woraus die Industrie Nutzen ziehen könnte. Der jetzige Bergbau ist sehr mangelhaft.

(Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 524—29. 540—42. 552—55. 560—63. 26/10.—16/11. 1907. Wien.) ETZOLD.

F. Dienert u. E. Bouquet, *Beziehung zwischen der Radioaktivität unterirdischer Quellen und ihrer Hydrologie.* Die Radioaktivität der Quellen wird auf die Ggw. von Kreideablagerungen zurückgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 894—96. [18/11.* 1907.].) LÖB.

Hamilton P. Cady u. David F. Mc Farland, *Das Vorkommen von Helium in Naturgas und die Zusammensetzung von Naturgas.* Im Jahre 1903 wurde in Dexter (Cowley County, Kansas) eine Gasquelle erbohrt, die einen starken Strom eines schwer verbrennbaren Gases lieferte. Bei der Unters. dieses Gases im Lab. der Kansas Univ. (HAWORTH und MC FARLAND, Science **21**. 191; MC FARLAND, Proc. Kans. Acad. Science **19**. 60) wurde nur ein kleiner Anteil brennbarer Konstituenten und eine große Menge eines unverbrennbaren Rückstandes gefunden, wie er gewöhnlich bei Gasanalysen als Stickstoff angesehen wird. Als dieser N-Rückstand, mit O_2 gemischt, über konz. KOH sehr lange Zeit der Wirkung eines elektrischen Flammenbogens ausgesetzt wurde, hinterblieb ein Rückstand, der sich nicht mehr mit O_2 vereinigte und augenscheinlich kein N_2 war. Hieraus konnte geschlossen werden, daß ein inertes Gas der Argongruppe zugegen sei. Es hat sich nun herausgestellt, daß das Dextergas eine erhebliche Menge *Helium* (1,84% bei 82,70% N_2-Gehalt) enthält. Für die quantitative Best. des Heliums wurde die von DEWAR (Chem. News **90**. 90; C. **1904**. II. 637) aufgefundene Eigenschaft der Holzkohle (aus Cocosnüssen) verwertet, bei der Temperatur der fl. Luft alle Gase außer Helium, Neon u. Wasserstoff zu absorbieren. Nach den Erfahrungen der Vff. wird H_2 ziemlich reichlich, Ne in bedeutend geringerem Grade u. so wenig He absorbiert, daß durch Aussaugen mit der Quecksilberluftpumpe nur eine äußerst geringe Spur entfernt werden kann. Die für die quantitativen Beststt. benutzte Apparatur ist im Original beschrieben und abgebildet.

Der große Heliumgehalt des Dextergases veranlaßte die Vff., noch 40 Proben anderer Naturgase aus Kansas u. den angrenzenden Gebieten zu untersuchen. Mit einer Ausnahme wurde immer He gefunden. Vff. folgern daraus, daß in allen oder nahezu allen der Erde entströmenden Gasen He enthalten sein wird. Der He-Gehalt des Gases zeigt die Tendenz, mit dem N-Gehalte zu wachsen, doch wurde keine direkte Beziehung gefunden. Durch das Gebiet von Kansas lassen sich Linien von gleichem Helium u. gleichem Paraffingehalte der Naturgase ziehen. Diese Linien entsprechen annähernd der Lagerung der verschiedenen geologischen Schichten. Die untersuchten Gase weisen wesentliche Verschiedenheiten in ihrer Zus. auf. Der Gehalt an KW-stoffen schwankt zwischen 15,00 und 98,00%, der He-Gehalt von Spuren bis 1,84%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1523—36. Nov. [26/8.] 1907. Lawrence. Chem. Lab. of the Univ. of Kansas.) ALEXANDER.

H. E. Wimperis, *Die Temperatur der Meteoriten.* Unterss. über die Temperatursteigerung der Meteoriten bei ihrem Fluge durch die Atmosphäre ergaben, daß die Zeitdauer des Fluges durch letztere um so kleiner wird, je größer der Meteorit ist, so daß derselbe vollständig verbrennt u. nur als Sternschnuppe sichtbar wird, wenn die M. nicht ein gewisses Minimum erreicht. Ein kleiner Eisenmeteorit soll in 45, ein gleich großer Stein in 68 Meilen Höhe zu leuchten beginnen. Bei den kleinsten Meteoriten sei die größte Höhe der Sichtbarkeit ca. 170 Meilen. Ein Eisen von 3 Zoll Durchmesser beginnt warm zu werden 9 Sekunden bevor es die Erdoberfläche erreicht, erlangt dann nach 7 Sekunden seine höchste Temperatur und fällt nach weiteren 2 Sekunden mit $^2/_3$ Meilen Geschwindigkeit auf die Erde. Wenn ein

Eisenmeteorit von 10—20 Pfund die Erdoberfläche erreicht, muß er im Inneren ursprünglich kälter gewesen sein als die fl. Luft. (Nature **71**. 81—82; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 199. 2/11. 1907. Ref. LINCK.) HAZARD.

Wirt Tassin, *Der Mount Vernon-Meteorit.* Der Pallasit vom Krasnojarsktypus ist seit 35 Jahren bekannt u. bereits von MERRILL beschrieben worden. Er befindet sich im U. St. National Museum, wiegt 159,21 kg und ist vom Rande her stark oxydiert. Er besteht aus 33,12 Nickeleisen, 63,15 Olivin, 1,95 Schreibersit, 0,69 Troilit, 1,0 Chromit, 0,09 Graphit, Spur Lawrencit. Analysen: 1. Nickeleisen, möglichst frei von Schreibersit u. Tänit; 2. Tänit, $D^{20,1}$. 7, 3. Schreibersit, 4. Troilit, D^{18}. 4,759, 5. Chromit in Krystallen (Oktaeder und Rhombendodekaeder), D^{18}. 4,49; 6. Olivin.

	Fe	Ni	Co	Cu	S	SiO_2	Al	C	P	Cl	Summe
1.	82,52	14,04	0,95	0,10	0,29	0,81	0,41	0,47	0,39	Sp.	99,98
2.	63,99	35,98	0,10	Sp.	—	—	—	—	0,04	—	100,11
3.	64,99	18,91	0,10	Sp.	—	—	—	—	15,70	—	99,70
4.	62,99	0,79		—	36,35	—	—	—	Sp.	—	100,13

	SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	NiO	MgO	P	Summe
5.	1,38	64,91	9,85	—	17,97	—	—	4,96	—	99,07
6.	35,70	—	0,42	0,18	20,79	0,14	0,21	42,02	Sp.	99,46

(Proc. U. St. National Museum **28**. 213—17; N. Jahrb. f. Mineral. **1907**. II. 203 bis 204. 2/11. 1907. Ref. LINCK.) HAZARD.

F. Berwerth, *Künstlicher Metabolit.* Metabolite nennt Vf. im festen Zustande durch Erhitzen umkrystallisierte Meteoreisen. Die Metabolisierung besteht in einer molekularen Umlagerung der oktaedrischen Eisen in krystallinisch-körnige MM. Kamazit α von der Form dicker Balken wandelt sich stufenweise in flittrig struierten Kamazit β um. Die stufenweise Umwandlung ist bei vielen Meteoreisen wahrzunehmen und beruht entweder auf Erhitzung außerhalb unserer Atmosphäre oder vielleicht zum größeren Teile auf künstlicher Erhitzung durch den Menschen. Die Möglichkeit molekularer Umlagerung durch Erhitzung wies Vf. am Tolucaeisen nach. Als eine Platte mehrere Stunden auf 950° erhitzt worden war, erwies sich der Kamazit durchaus gleichmäßig verändert. Sämtliche Kamazitindividuen (Kamazit α) waren in eine krystalline M. von körnigem Gefüge mit einem wirren, flimmerigen Wechselleuchten von Körnern (Kamazit β), gebildet von zackig ineinander greifenden Eisenfetzen, umgewandelt. Unverändert blieb der Taenit, Schreibersit u. von den Kamazitbalken nur der äußere Umriß. Kamazit β wird von der S. viel stärker angegriffen als der Normalkamazit. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **114**. Abt. I. 343—56; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 109. 12/11. 1907. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

Deprat, *Die Produkte des Vulkans Monte Ferru (Sardinien).* Eine kurze mit der DANNENBERGs im ganzen übereinstimmende Beschreibung der Eruptionsprodd. u. ihrer Aufeinanderfolge. Das Miozän griff über die älteren Trachyandesite u. Tuffe hinweg, dann erst entstand der Ferru. In der ersten Phase förderte derselbe Trachyte in zwei Typen, einem phonolithischen ohne Einsprenglinge und einem porphyrischen mit Sanidin, Anorthit, oligoklasähnlichen sauren Plagioklasen, großen Titaniten, Titanaugiten, brauner Hornblende, Apatit, Nosean u. Hauyn. Am Ende dieser Periode erschien ein sonderbarer Trachyt mit Olivin, Feldspäten und Biotit, sowie ein basaltartiges Gestein, das u. Mk. aus Einsprenglingen von Augit, Olivin, wenig Biotit, mit großen Anorthiten poikilitisch verwachsen, sowie wenig Glas be-

steht. In der zweiten Phase förderte der Ferru Basalte, gleichfalls in mehreren deutlich unterscheidbaren Typen. Nach langer Zeit, als die Erosion schon an den Trachyphonolithen gearbeitet hatte, erwachte die vulkanische Tätigkeit wieder, es erschien ein amorphes, nur durch die Analyse weiter bestimmbares Gestein mit Einsprenglingen von Biotit, Augit u. Sanidin, auch flossen noch Leucitbasalte aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 820—23. [11/11.* 1907.].) HAZARD.

Analytische Chemie.

G. Meillère, *Isolierung der in Form von Spuren in einem Salzgemisch enthaltenen Mineralstoffe. Anwendungen in der medizinischen Chemie, Toxikologie und Hydrologie.* Vf. bespricht die Methoden, welche geeignet sind, die durch *Adsorption* bedingten Analysenfehler zu beseitigen. Unter den Fällungsmethoden wird das Arbeiten in geeigneter Verdünnung u. bei bestimmter Temperatur, die Fällung durch langsame Diffusion der reagierenden Lsgg., die Verwendung mechanischer Hilfsmittel, wie Rühren, Dekantieren, Zentrifugieren, vor allem aber die Methode der Fällung durch Mitreißen empfohlen. In einem Trink- oder Mineralwasser lassen sich Spuren von Blei dadurch sicher nachweisen, daß man dem W. ein l. Hg-, Cu- oder Zn-Salz zusetzt u. dieses als Sulfid fällt; das Pb wird mitgerissen. Am geeignetsten ist hierzu in den meisten Fällen ein Cu-Salz, welches u. a. auch Spuren von Hg quantitativ mitreißt. Zn wird durch ein Metallsulfid (Cu oder Hg) oder ein Oxyd (Fe oder Al), Phosphorsäure und Arsen durch einen Tonerde- oder Eisenoxydnd., Fluor durch einen Calcium- oder Bariumphosphatnd. mitgefällt. Aus einer neutralen Lsg. lassen sich Spuren von Schwermetallen bisweilen auch durch Filtrierpapier oder Kohle niederschlagen.

Neben der Methode der *Fällung* durch Mitreißen kommt noch das methodische *Erschöpfen durch geeignete Lösungsmittel*, und zwar das Erschöpfen durch Perforation und dasjenige durch konz. SS., in Betracht. Der erstere Weg wird eingeschlagen, wenn es sich um die Isolierung von Salicylsäure, Borsäure, $HgCl_2$, $FeCl_3$, Gallensäuren, Hippursäure, Osazone, Farbstoffe etc., der letztere — Erschöpfen eines trockenen Salzgemisches durch konz. HCl —, wenn es sich um die Isolierung von Li, Cs, Rb oder seltenen Erden handelt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 443 bis 450. 16/11. 1907.) DÜSTERBEHN.

G. Mars, *Carbidbestimmungsapparat für Stahl und Eisen.* Ein etwa 1 Liter fassender Kolben trägt oben einen eingeschliffenen Fülltrichter mit weitgebohrtem Hahn. Der Trichter ist oben verengt, so daß man den Schlauch eines Gasentwicklungsapp. oder einer Leuchtgasleitung darüber ziehen kann. Der Kolben trägt unten einen Hahn, ebenfalls mit weiter Bohrung, und ein Ansatzstück, dem ein Filtrierröhrchen aufgeschliffen ist. Der App. erlaubt das Abscheiden, Filtrieren, Auswaschen und Trocknen jedes unl., aber leicht oxydablen Körpers unter Luftabschluß, speziell die zur Best. des Carbids nötigen Manipulationen. Verwendet man verd. H_2SO_4 (1 : 10) oder verd. HCl (1 : 10), so dauert die Carbidbest. je nach der Härte des Materials und der Größe der Analysenspäne bei 1 g Einwage 2 bis 4 Stunden. (Ztschr. für chem. Apparatenkunde **2**. 606—7. 15/11. 1907. Kapfenberg, Steiermark.) W. A. ROTH-Greifswald.

S. W. Parr, *Die Konstanten und Variabeln des Parrschen Calorimeters.* Die Leistungsfähigkeit des *Parrschen Calorimeters* ist in einer Reihe von Abhandlungen (vgl. CONSTAM u. ROUGEOT, Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1963; C. **1906**. II. 1870 und die dort zitierten Stellen) in sehr verschiedener Weise beurteilt worden. In der

vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. über neuere Unterss. zur Prüfung der Grundlagen des Verf. Zunächst wird darauf hingewiesen, daß bei Anwendung von Natriumperoxyd, das an der Luft gesiebt oder in irgend einer Weise behandelt worden ist, die Resultate dadurch unsicher werden, daß sich durch Absorption von Feuchtigkeit aus der Luft die Verb. $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$ bildet, die bei Schmelztemperatur unter Wärmeentw. in NaOH übergeht. Qualität und Wirkungsweise von unbekanntem Na_2O_2 müssen deshalb durch Verbrennungsverss. ermittelt werden, bei denen alle anderen Versuchsbedingungen festgelegt und alle durch unvollständige Verbrennung und anderes veranlaßten Veriabeln ausgeschaltet sind. Vf. zeigt, daß diese Bedingungen verhältnismäßig leicht erfüllt werden können.

Verss. über die Anwendung von Beschleunigungsmitteln ergaben, daß einerseits ein Gemisch aus 2 Tln. Kaliumpersulfat und 1 Teil Ammoniumpersulfat u. andererseits $KClO_3$ allein die größte Wirksamkeit besitzen, u. daß bei Anwendung dieser Substanzen eine vollkommene Verbrennung erzielt werden kann.

Von der größten Bedeutung für den Prozeß ist die Reaktionskonstante, d. h. das Verhältnis der Verbrennungswärme zu der bei der Rk. entwickelten Gesamtwärme. Der früher empirisch ermittelte Wert von 73% wurde durch mehrere Versuchsreihen sichergestellt. Sowohl die Verbrennungswärme von Kohlenstoff, als auch die Verbrennungswärme von Wasserstoff beträgt 73% der bei der Rk. zwischen C u. Na_2O_2, bezw. H_2 und Na_2O_2 entwickelten Gesamtwärme. Der Umstand, daß gerade bei den hauptsächlich in Betracht kommenden Elementen die Werte konstant sind, ist bestimmend für die Genauigkeit des Prozesses.

Die Komponenten der Korrektion können leicht auf eine gemeinschaftliche Basis gebracht werden. Für je 1% in 0,5 g Material sind in Ansatz zu bringen für Schwefel 0,006°, Asche 0,001°, gebundenes W. 0,0033°, für 0,5 g angewandtes $KClO_3$ 0,040°, für 10 mg geschmolzenen Draht 0,008°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1606—22. Nov. 1907. Urbana. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

Harald R. Christensen, *Eine biologische Methode für die Bestimmung von Alkalicarbonaten im Erdboden.* (Vorläufige Mittlg.) Im Anschluß an seine früheren Mitteilungen (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 109; C. 1907. I. 187), daß die Azotobactervegetationen nicht dazu imstande seien, CaO in Form von Gips, $CaCl_2$ u. $Ca_3(PO_4)_2$ auszunutzen, werden weitere Arbeiten in Aussicht gestellt, die sich mit dem Verhältnis der verschiedenen Kalksalze zur Azotobactervegetation beschäftigen. Bei diesen Unterss. hat es sich herausgestellt, daß die (l. c.) gemachte Angabe, eine Hinzusetzung von $CaSO_4$, $CaCl_2$ u. $Ca_3(PO_4)_2$ könne keine Entw. dieser Vegetation veranlassen, nicht immer stichaltig sei, indem man, was einige Bodenproben betrifft, sieht, daß der Zusatz dieser Kalksalze eine ähnliche kräftige Entw. von Azotobacter wie $CaCO_3$ hervorruft, während ihre Ggw. bei anderen Böden nur eine geringfügige ist, bei wiederum anderen gar keine Azotobactervegetation veranlaßt. Der CaO scheint also in diesen Verbb. für die Azotobactervegetation unzugänglich zu sein, und die beobachtete positive Wrkg. bei mehreren Bodenproben muß dadurch erklärt werden, daß sie Stoffe enthalten haben, die eine größere oder geringere Menge CaO in eine solche Form haben bringen können, daß der CaO durch das Azotobacter hat assimiliert werden können. Diese aktivierenden Stoffe können kohlensaure Alkalien sein, die einen Teil der Kalksalze in das Carbonat überführen, eine Annahme, die sich durch den Vers. bestätigen ließ. Man kann also durch das verschiedenartige Verhältnis der Carbonate dem Gips gegenüber einen Ausdruck gewinnen für den Gehalt des Bodens an ersteren, und die mehr oder minder kräftige Vegetation, welche die einzelnen Böden hervorzurufen vermögen, ist dann auch ein einigermaßen zuverlässiger Ausdruck für die Quanti-

tät, in denen diese Stoffe vorkommen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 735—36. 14/11. 1907. Kopenhagen.) PROSKAUER.

Renk, *Über die Gewinnung einwandfreier Proben für die hygienische Prüfung von Trinkwasser.* Vf. bespricht die Wahl geeigneter Gefäße zur Aufnahme und Einsendung von Wasserproben und setzt auseinander, wie verschieden unter den Technikern und Laien der Begriff der Reinheit eines W. aufgefaßt wird. Für die Beurteilung des letzteren müssen die chemische und bakteriologische Unters. als gleichwertig aufgefaßt werden; die Methoden beider Arten von Unterss. haben sich in neuerer Zeit sehr vervollkommnet. Der wichtigste Fortschritt ist aber die Erkenntnis, daß es für den hygienischen Gutachter unerläßlich ist, an Ort u. Stelle die Probenahme selbst zu besorgen. Dabei lernt er die hygienische Beschaffenheit der Entnahmestelle selbst kennen, und weiß zu ermessen, ob ein W., das sich bei der nachfolgenden Unters. vielleicht als tadellos erweist, nicht etwa in absehbarer Zeit bedenklichen Verunreinigungen ausgesetzt sein kann. Dieser Teil der Tätigkeit des Sachverständigen ist mindestens ebenso wichtig, wie die chemische oder bakteriologische Unters. der entnommenen Proben, auf welche letztere sogar verzichtet werden kann, wenn die Beurteilung der Örtlichkeit zu einem jedes Bedenken ausschließenden Resultate geführt hat. Bei der persönlichen Probenahme wird man zugleich die bakteriologische Unters. ansetzen; denn es steht fest, daß die Wasserproben unterwegs bakteriologische Veränderungen erleiden und dann keine einwandfreien Resultate mehr liefern können. — Wichtig ist ferner, daß der Begutachter durch Messung der Wassertemperatur mitunter wertvolle Aufschlüsse über die Herkunft eines W. erhalten kann. Auffällig hohe oder niedrige Temperaturen sind uns ein Anzeichen, daß das W. aus geringer Tiefe unter der Oberfläche herkommt, mithin vielleicht eine nicht ausreichende Filtration im Boden erfahren hat.

Vf. demonstriert einen Koffer, in dem sich die Entnahmegefäße für die verschiedenen Zwecken dienenden Proben befinden, und schildert die Vorsichtsmaßregeln, die die Entnahme bei den verschiedenen örtlichen Verhältnissen u. Wasserversorgungseinrichtungen (Quellen, Brunnen, Sammelanlagen, Schürfgräben u. dgl. m.) erfordert. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 997—1002. 2/11. 1907. Dresden. Jahresvers. d. Ver. Sächs.-Thüring. Gas- u. Wasserfachmänner in Bautzen.) PROSKAUER.

W. Pawlow u. S. Schein, *Über die Einwirkung von Jod auf Silbernitrat; Titerstellung in der Sättigungsanalyse und Jodometrie mittels $AgNO_3$.* Die Einw. von Jod auf $AgNO_3$ wird gewöhnlich durch die Gleichung:

$$\text{I. } 6AgNO_3 + 3J_2 + 3H_2O = 5AgJ + AgJO_3 + 6HNO_3$$

ausgedrückt. Da aber bekannt ist, daß überschüssiges Jod mit $AgJO_3$ leicht reagiert:

$$\text{II. } 5AgJO_3 + 3J_2 + 3H_2O = 5AgJ + 6HJO_3,$$

so müßte unter diesen Bedingungen die Rk. zwischen $AgNO_3$ und Jod in folgender Weise vor sich gehen:

$$\text{III. } 5AgNO_3 + 3J_2 + 3H_2O = 5AgJ + 5HNO_3 + HJO_3.$$

Nur wenn $AgNO_3$ im Überschuß genommen wird, muß die Einw. durch die Gleichung I. ausgedrückt werden. — Die Unterss. der Vff. bestätigten die durch Gleichung III. ausgedrückte Reaktionsmöglichkeit vollkommen. Man kann sich dieser Rk. bedienen, um: 1. jodometrische Bestst. vorzunehmen; 2. den Titer von Alkalien einzustellen; 3. den Wirkungswert von Silbernitratlsgg. zu bestimmen. — Durch Titration der Lsg., welche man durch Einw. von überschüssigem Jod auf

eine abgewogene Menge von $AgNO_3$ erhält, mit Alkalien, erreicht man die Titerstellung der letzteren. — Gibt man zur Reaktionslsg. ein Jodid im Überschuß und säuert an ($HJO_3 + 5KJ + 5HNO_3 = 3J_2 + 3H_2O + 5KNO_3$), so kann auf das ausgeschiedene Jod eine Natriumthiosulfatlsg. einstellen. Man kann also mit Hilfe einer abgewogenen Menge von $AgNO_3$ gleichzeitig den Titer von Lösungen der Sättigungsanalyse u. Jodometrie ermitteln. Umgekehrt kann man auch von einer Lsg. der Sättigungsanalyse oder der Jodometrie, deren Gehalt man kennt, ausgehen und die Silbernitratlsg. in ihrem Wirkungswert festlegen. Es wird somit ein wünschenswerter Zusammenhang zwischen den drei maßanalytischen Methoden hergestellt. — Die Lsg., welche man bei der Einwirkung von Jod auf $AgNO_3$ erhält (Gleichung III.), kann beliebig lang aufbewahrt werden, ohne daß eine Veränderung in ihrem Wirkungswerte zu beobachten wäre.

Zur Ausführung der Titration verfährt man derart: Eine abgewogene Menge $AgNO_3$, dessen Silbergehalt gewichtsanalytisch bestimmt war (etwa 3,6 g) wird in einem Literkolben in 300 ccm W. gelöst und mit einem Überschuß von Jod versetzt. Man kocht bis zur Entfärbung, füllt bis zur Marke auf, und titriert bestimmte Mengen der Fl. mit Barythydrat. Das Volumen des AgJ-Nd. ist in Betracht zu ziehen (D. 5,6). Derart konnten 99,71% des H der S. gefunden werden. Da der Fehler recht konstant ist, so ist eine entsprechende Korrektur zulässig. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 943—47. 30/10. [12/4.] 1907. Moskau. Lab. d. Technischen Hochschule.) LUTZ.

N. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse.* 1. Allgemeine Bemerkungen. Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 658—71. — C. **1907**. II. 1267 u. 1867.) DITTRICH.

J. P. Gregersen, *Über die alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung nach A. Neumann.* Vf. schlägt folgende Änderungen bei der Anwendung der Phosphorbest. nach A. NEUMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 115; **43**. 32; C. **1903**. I. 253; **1904**. II. 1626) vor: 1. Bei der Veraschung werden sogleich 20 ccm von NEUMANNs Säuremischung zugesetzt, u. während des weiteren Verlaufes der Veraschung tröpfelt man nur konzentrierte HNO_3 hinzu. 2. Die Fällung geschieht in 250 ccm-Fl., die 15% Ammoniumnitrat enthält, mittels eines nicht zu großen Überschusses an Ammoniummolybdat (zu Beststs., die 10—25 mg P enthalten, verwendet Vf. ca. 4 g, zu solchen mit weniger als 10 mg ca. 2 g Ammoniummolybdat). 3. Beim Titrieren wird ein kleiner Überschuß ($^1/_2$—1 ccm $^1/_2$-n. Säure) zugesetzt, die CO_2 verkocht und dann mit $^1/_2$-n. Natrium zurücktitriert. 4. Bei Best. von Mengen von paar Milligrammen u. darunter verwendet man nur 10 ccm Säuregemisch u. unternimmt die Fällung in 50 ccm-Fl. — Die von NEUMANN vorgeschlagene Methode ist besonders vorzüglich; sie läßt sich auf verschiedene P-Mengen, bis 1 mg P hinab, anwenden, und ihre Genauigkeit läßt sich durch keine andere P-Best.-Methode übertreffen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 453—63. 22/11. [8/10.] Kopenhagen. Pharmak. Inst. d. Univ.) RONA.

C. H. Ketner, *Die Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasphosphatmehl nach der Methode von Grete.* Für die in der gewöhnlichen Weise hergestellten Lsgg. von Thomasphosphatmehl lieferte die direkte Titration nach GRETE mittels Ammoniummolybdat kein brauchbares Resultat. Daran wurde auch nichts geändert, wenn man vor der Titration das Calcium und die Kieselsäure entfernte. Löste man das Thomasphosphatmehl aber in starker H_2SO_4 auf, indem man 10 g feines Pulver mit 50 ccm konz. H_2SO_4 unter häufigem Umschütteln bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzte, verdünnte man auf 500 ccm, schüttelte und filtrierte nach 12 Stunden und neutralisierte 25 ccm des Filtrats mit Ammoniak, so erhielt man

bei der wie oben vorgenommenen Titration nach Zufügung von Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat und 15 ccm HNO_3, D. 1,2, ganz brauchbare Werte für den Phosphorgehalt des Thomasmehls. (Chemisch Weekblad **4**. 757—64. 16/11. 1907.) LEIMBACH.

Charles Robert Sanger u. Otis Fisher Black, *Quantitative Bestimmung von Arsen durch die Gutzeitsche Methode.* Die Vff. bestimmen das Arsen durch die Einw. der Wasserstoffverb. auf mit Quecksilberchlorid getränktes Papier nach dem Vorgange von THOMSON, der allerdings auf diese Weise überzeugende Beststs. nicht ausführen konnte. Man läßt das Gas an den Streifen entlang streichen. Für das Verf. ist WHATMANs Zeichenpapier sehr geeignet, das in 4 mm breite Streifen geschnitten wird. Diese werden bis zur Sättigung durch 5%ig. Lsg. von $HgCl_2$ gezogen und nach dem Trocknen in horizontaler Lage in 7 cm lange Streifen geschnitten. Für die Reduktion der Arsenverbb. empfehlen die Vff. Glasflaschen von 30 ccm Inhalt mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen für Trichterrohr und Ableitungsrohr. Letzteres enthält eine kugelige Erweiterung, gefüllt mit trockener Baumwolle, und ist in Form eines liegenden ⊂ geführt. Wichtig ist für alle zu vergleichende Proben, möglichst übereinstimmende Abmessungen zu benutzen. Zur Reduktion dient Zn und HCl (1 : 6 = 1,5-n.), die natürlich auf As-Gehalt zu prüfen sind. Die Flasche wird mit 3 g Zn und 15 ccm S. beschickt und das Gas über das in das Ende des Auslaßrohres ganz eingeführte Reagenspapier geteilt. Ist das Papier nach ca. 10 Min. unverändert geblieben, gibt man die zu untersuchende Fl. in das Entw.-Gefäß. Nach ca. 30 Min. ist das Maximum der Rk. erreicht, dann wird das Band mit einer Reihe mit bestimmten As-Menge gefärbten Bändern verglichen. Um diese Normalreihe zu gewinnen, benutzt man Lsgg. von 0,01 mg im ccm. Die Probestreifen werden in passenden Gläschen, die am Boden etwas P_2O_5 enthalten und gut verschlossen sind, aufbewahrt, da die Färbungen gegen Licht u. Feuchtigkeit empfindlich sind. Durch Behandlung mit konz. HCl oder NH_3 wird die Färbung intensiv. H_2S, Sb, Phosphite, Hypophosphite, freie HNO_3 dürfen nicht anwesend sein. Die Zn-Menge und die Körnung desselben muß immer die gleiche sein, das Volumen und die Konzentration der S. muß ebenfalls dieselbe sein. Die Baumwolle muß rein, trocken und in derselben Füllung in die Röhre gebracht werden. Sehr wichtig ist, daß das Reagenspapier mit Gas von gleichem Feuchtigkeitsgrade behandelt wird. Das Papier darf auch zuvor nicht feucht sein, und das Gas darf nicht getrocknet werden. Nach 10 oder 12 Proben muß die Baumwolle erneuert werden und dann wieder längere Zeit H_2 hindurchgeleitet werden. Die Genauigkeit der Methode beläuft sich auf 5—10%. Bei den analytischen Daten verweisen die Vff. noch auf die Identifizierung der Arsenfärbung mit $AuCl_3$, mit welchem das mit HCl zuvor behandelte Papier eine Purpurfärbung gibt, u. besprechen das Aussehen und Verhalten der Reagenspapiere in Ggw. von Wasserstoffverbb. des S, P und Sb. Bei Anwesenheit von Arseniaten empfiehlt sich die Aufstellung einer besonderen Reihe von Reagenspapieren durch Verwendung von Arsensäure oder bei Benutzung der gewöhnlichen nach Multiplikation mit 2—2,5 oder die Reduktion mit Cu und H_2SO_4 und Verjagen des H_2S. Die Empfindlichkeit der Methode hat eine Grenze bei 0,00008 g As_2O_3 u. ist daher der MARSHschen, selbst in späteren Modifikationen, beträchtlich überlegen. Auf ihre Verwendbarkeit zur Ermittlung von Sb sei hier nur hingewiesen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1115—23. 15/11. [1/3.] 1907. Boston.) MEUSSER.

Charles Robert Sanger und Otis Fisher Black, *Bestimmung von Arsen im Harn.* 200 ccm Harn werden auf ca. 35 ccm eingedampft u. aus einem Fraktionierkolben mit rechtwinklig nach unten gebogenem in einen Wasserkühler gehendem Rohr verbunden. Der Kühler endet durch ein zwischengeschaltetes Kugelrohr in

ein Kölbchen mit 25 ccm konz. HNO_3. Zum Destillieren werden in den Fraktionierkolben 100 ccm konz. HCl gegeben und in 30—40 Min. bis zur Hälfte überdestilliert. Das Dest. wird mit 25 ccm konz. HNO_3 eingedampft, der Rückstand von wenigen ccm mit 3—5 ccm H_2SO_4 und noch etwas HNO_3 versetzt und erhitzt, bis die H_2SO_4 farblos ist. Dann wird mit W. auf 25 ccm oder 25 g Gewicht mit einer Genauigkeit bis zur zweiten Stelle verd. Die Best. geschieht nach der MARSHschen Methode mit Abkühlung des Capillarrohres u. durch Vergleich mit Normalspiegeln oder nach dem im vorstehenden Referat beschriebenen Verf. Es lassen sich auf diese Weise Mengen von 0,01 mg As im Liter ermitteln. (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 153—67 u. Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1123—27. 15/11. [1/3.] 1907. Boston.) MEUSSER.

L. **Rosenthaler**, *Versuche über eine titrimetrische Bestimmung des Magnesiums.* Wie Vf. (Ztschr. f. anal. Ch. **45**. 596; C. **1906**. II. 1523) gezeigt hat, läßt sich Arsensäure jodometrisch bestimmen; jetzt versucht er, Beststs. von Metallen auszuführen, welche mit Arsensäure unl. Verbb. geben, indem er die zur Fällung derselben unverbrauchte Menge Arsensäure im Filtrat der unl. Verb. ermittelt. Zur Titration des Magnesiums verfährt er folgendermaßen: Nach Ausfällung des Mg im Meßkölbchen und überschüssiger Arseniatlsg. wird mit 10%ig. NH_3 zur Marke aufgefüllt, nach 3 Stdn., während deren öfters umgeschüttelt wird, abfiltriert und ein möglichst großer Teil des Filtrates eingedampft. Den mit W. aufgenommenen Rückstand gibt man in eine Stöpselflasche, spült mit Schwefelsäure (1 : 1) oder rauchender HCl nach, fügt konz. KJ-Lsg. hinzu und titriert nach $^1/_4$-stünd. Stehen mit Thiosulfat zurück. Jeder ccm der $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. ist = 0,001218 g Mg oder 0,002018 g MgO. Aus den zur Titration einer dem zugesetzten Volumen gleichen Menge Arseniatlsg. verbrauchten ccm Thiosulfat minus der zum Zurücktitrieren verbrauchten Menge Thiosulfat (Thiosulfatdifferenz) läßt sich der Mg-, bezw. MgO-Gehalt des Nd. berechnen. Die auf titrimetrischem und gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Zahlen zeigen gute Übereinstimmung. (Ztsch. f. anal. Ch. **46**. 714—16. Okt.-Nov. 1907. Straßburg i. E. Pharmazeut. Inst.) DITTRICH.

W. R. Bloor, *Tonanalyse. Eine Prüfung des nach der Verflüchtigung der abgeschiedenen Kieselsäure mit Fluß- und Schwefelsäure verbleibenden Rückstandes.* 1. Mitteilung. Es wird im allgemeinen angenommen, daß der Rückstand, der zurückbleibt, wenn nach dem üblichen Gang der Tonanalyse die abgeschiedene Kieselsäure mit HF und H_2SO_4 verflüchtigt wird, aus Eisen- und Aluminiumoxyd besteht. Vf. berichtet über Verss., aus denen hervorgeht, daß die abgeschiedene SO_2 bis zu gewissem Grade mit allen Hauptbestandteilen des Tons (Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO) verunreinigt ist. In den meisten Fällen ist die Menge der außer Fe_2O_3 und Al_2O_3 vorhandenen Substanzen so gering, daß sie, wenn nicht die äußerste Genauigkeit erforderlich ist, vernachlässigt werden kann. Die Versuchsergebnisse des Vfs. stehen im Widerspruch zu der Angabe von W. F. HILLEBRAND (U. S. Geolog. Survey Bull. **305**. 80), daß CaO und MgO nur selten einen Bestandteil des Rückstandes bildeten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1603—6. Nov. 1907. PULLMAN, Wash.) ALEXANDER.

Jaroslav Milbauer und **Wladimír Stanĕk**, *Colorimetrische Studien über das Kupfer.* Fast alle colorimetrischen Methoden der Cu-Best. gründen sich auf die Intensität der Färbungen, welche man durch Zusatz von Ammoniak durch B. komplexer Cupraminionen erhält. Vff. haben Verss. angestellt, inwieweit diese Färbungen durch Zusatz von organischen und anorganischen Substanzen beeinflußt werden. Sie benutzten dazu ein KREISsches, mit LUMMER-BRODHUNschem Prisma versehenes Colorimeter von SCHMIDT und HAENSCH, welches auch sehr kleine

Mengen gefärbter Lsgg. zu vergleichen gestattete. Aus den Verss. geht hervor, daß mit zunehmender Menge von zugesetztem Ammoniak wie von Ammoniumchlorid die Intensität der Cupraminfärbungen ab-, durch Zusatz von Ammoniumcarbonat aber zunimmt und bis um $^1/_3$ intensiver wird. Die Cu-Salze der Aminosäuren besitzen einen schwächeren Farbenton als Cupraminfärbungen von gleichem Cu-Gehalt. Substanzen, welche die Fällung des Kupfers in alkal. Lsg. verhindern, wie Arsensäure, Citronensäure, Weinsäure usw., geben Lsgg., deren Farbenton mit Cupraminsalzlsgg. vergleichbar ist. Auch Cuprosalzlsgg., deren Ton grün ist, wurden mit wss. Kupfersulfatlsg. verglichen und erwiesen sich stärker gefärbt als diese. Die Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 644—56. Okt.-Nov. 1907. Prag. Chem. Lab. d. K. K. techn. Hochsch.) DITTRICH.

Jaroslav Milbauer, *Zwei analytische Bemerkungen.* a) Colorimetrische Vergleichung der Kupfer- und Nickelsalzlösungen. In gleicher Weise wie im vorst. Ref. verglich Vf. ammoniakalische Kupferlsgg. mit ebensolchen Nickellsgg. und fand, daß das Anion (Cl', SO_4'' oder NO_3') gar keinen Einfluß auf den Ton und die Intensität der Färbungen hat; ein Teil Cu als Ammoniumkomplexion hat gleiche Farbenintensität wie 18 Teile Ni in demselben Komplexion.

b) Prüfung der Praseo- und Neodymsalze in Borax- und Phosphorsalzperlen. Das Material dazu war vollkommen rein (von Prof. BRAUNER). Die Farbe der Borax- und auch der Phosphorsalzperlen ist:

	In der Oxydationsflamme		In der Reduktionsflamme	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Nd	farblos	farblos	farblos	in starker Sättigung amethystviolett
Pr	farblos	in starker Sättigung gelblichgrün	farblos	farblos, in starker Sättigung grün.

(Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 656—58. Okt.-Nov. 1907. Prag. Lab. f. analyt. Chemie der K.K. böhm. Techn. Hochschule.) DITTRICH.

R. Ehrenfeld, *Notiz zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts.* In ähnlicher, wenn auch etwas anderer Weise wie MOSER (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 223; C. **1907**. I. 1224) versuchte Vf., Wismut in Lsg. nach Ausfällung durch Zusatz abgemessener Mengen von überschüssiger Natriumphosphatlsg. zu bestimmen, indem er das nicht verbrauchte Phosphat titrierte, ohne daß es ihm jedoch gelang, stimmende Zahlen zu erhalten. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 710—11. Okt.-Nov. 1907. Brünn. K.K. Techn. Hochschule. Lab. von Prof. J. HABERMANN.) DITTRICH.

J. Livingston R. Morgan und **John E. Mo Whorter**, *Die Bestimmung von Kohlenoxyd in atmosphärischer Luft.* Alle brauchbaren Methoden zur *Best. von Kohlenoxyd* beruhen auf der Rk. $J_2O_5 + 5CO = J_2 + 5CO_2$. Bei der Analyse der komprimierten Luft der East River Pennsylvaniatunnel gab die von KINNICUT und SANFORD (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 14; C. **1900**. I. 627) angegebene Methode befriedigende Resultate. Anfangs bot der Umstand Schwierigkeiten, daß sich das Jodpentoxyd beständig und scheinbar spontan zersetzte. Es zeigte sich, daß diese Zerss. durch das als Schmiermittel für die Glasschliffe des U-Rohres benutzte Lanolin veranlaßt wurden. Sie können dadurch vermieden werden, daß man keine Glasstopfen anwendet, sondern die Enden des J_2O_5-Rohres nach dem Füllen zuschmilzt. Die KINNICUT-SANFORDsche Methode, bei der das freie

Jod mit $^1/_{1000}$-n. Thiosulfatlsg. titriert wird, haben Vff. in der folgenden Weise modifiziert: Das aus dem KJ-Rohr austretende CO_2 wird durch ein langes (24: 2,5 ccm) Reagensrohr geleitet, das 50 ccm $Ba(OH)_2$-Lsg., wie sie zur Best. von CO_2 in der Luft nach HESSE benutzt wird, enthält. Die absorbierte Menge CO_2 wird durch Titration mit Oxalsäurelsg. (1,12650 g krystallisierter S. im Liter) gegen Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Dadurch, daß das von der KJ-Lsg. absorbierte Jod mit $^1/_{1000}$-n. Thiosulfat titriert wird, kann das Ergebnis desselben Vers. kontrolliert werden. Bringt man vor dem J_2O_5-Rohr ein anderes $Ba(OH)_2$-Rohr an, so kann man sowohl die freie CO_2, als auch die durch das freie CO gebildete CO_2 in einer Operation durch zwei Titrationen mit demselben Reagens bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1589—92. Nov. [Sept.] 1907. HAVEMEYER Laboratories of Columbia Univ., Lab. of Phys. Chem.) ALEXANDER.

F. W. Graeger, *Die Clergetformel.* An der Hand von Beispielen weist Vf. nach, daß bei der Clergetbest. zwei Fehler gemacht werden. Die direkte Polarisation durch Anwendung des Klärmittels ist zu niedrig, und die invertierte Polarisation durch zu wenig verwendete HCl ist zu hoch. Hier gibt die saure ANDRLÍKsche Polarisation keine Unterschiede. Vf. hält die Anwendung der ANDRLÍK-STANĚKschen sauren Polarisation auf gewöhnliche Melassen und Osmosewässer zurzeit am geeignetsten. Aus dem ganz anderen Verhalten der gewöhnlichen *Melassen* und *Osmosewässer* gegenüber den raffinosehaltigen Melassen kann man schließen, daß bei letzteren wirklich Aminosäuren und keine Raffinose vorhanden sind. Auch ist wieder die Konstante von 132,66 bei 20° zu verwenden, denn die Konstante 133,57 gilt nur für Raffinose. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 57—74. November 1907. Prag. Lab. GRAEGER u. WILLIGK.) BRAHM.

Paul Lehmann und **Hermann Stadlinger**, *Zur Kritik der Honigprüfungsmethoden von Oscar Haenle.* Vff. besprechen die Ausführungen FIEHES (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 299; **C. 1907**. II. 1273), die sie als nicht geeignet, ihre Einwendungen gegen die HAENLEschen Untersuchungsverff. zu entkräften, bezeichnen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 643—51. 15/11. 1907. Erlangen.) RÜHLE.

R. Lezé, *Bestimmung des Fettes in der entrahmten Milch.* Das Verf. besteht in einem nochmaligen Entrahmen der betreffenden Milch bei ca. 40° nach Zusatz von 20 ccm ammoniakalischer Natronlauge pro l. Zur Herst. der letzteren löst man 20 g NaOH in 150—180 ccm Ammoniakflüssigkeit u. füllt auf 250 ccm auf. Man versetzt 3 l der entrahmten Milch mit 60 ccm der ammoniakalischen Natronlauge und beschickt mit der 40° w. Fl. sehr langsam einen kleinen, etwa 300 ccm fassenden Entrahmer, Modell „Couronne Mignon". Nachdem 1 l der Fl. den Apparat passiert hat, ist die Entrahmung eine regelmäßige; man sammelt alsdann den Rahm von 1 l der Fl. und analysiert ihn nach einer der üblichen Methoden. Die Entrahmung ist eine vollständige; das Serum enthält nur noch unwesentliche Spuren von Fett. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 817—18. [11/11.* 1907.].) DÜSTERBEHN.

N. Schoorl und **Fred. Con**, *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Milchserums und ihren Wert für die Beurteilung der Kuhmilch.* Das von REINSCH und LÜHRIG (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **3**. 521; **C. 1900**. II. 693) angegebene Verf. zur Darst. des Milchserums durch freiwillige Gerinnung hat den grundsätzlichen Fehler, eine nicht kontrollierbare Änderung an den nichtfetten Milchbestandteilen hervorzurufen, und vielleicht liegt hierin der Grund, daß die nach diesem Verf. erzielten Werte für die D. des Serums bei verschiedenen Milch-

proben um nahezu 10% schwanken. Deshalb geben Vff. auf Grund ihrer Verss. dem Verf. durch Gerinnung mittels Essigsäure entgegen BIALON (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1. 363; C. 1905. II. 792) den Vorzug und verfahren hierbei wie folgt: 100 ccm Milch werden mit 2 ccm 20%ig. Essigsäure, D. 1,027—1,030, gemischt und 2—5 Minuten lang im Wasserbade auf 70—75° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird durch Papier filtriert; die ersten 10 ccm werden beseitigt und die D. des opalisierenden Filtrats bei 15°, bezogen auf W. von 15°, bestimmt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 637—43. 15/11. [Juli] 1907. Amsterdam. Pharm.-chem. Lab. der Univ.) RÜHLE.

Otto Sachs, *Beitrag zur Analyse von Kernseifen mit besonderer Berücksichtigung des Verhältnisses von gebundenem Natriumoxyd zu Fettsäurehydrat.* Bereits das bei der chemisch-technischen Unters. von Seife festgestellte Verhältnis von gebundenen Na_2O : Fettsäurehydraten, das Vf. als Ratiozahl bezeichnet, läßt einen Einblick in die Zus. des Fettsäuregemisches einer Seife zu, über deren genauere Erforschung Vf. bereits berichtet hat (Seifensieder-Ztg. **34**. 893; C. **1907**. II. 1463). Eine sachgemäß bereitete Kernseife enthält neben 29—30,5% W. gewöhnlich 63,5% Fettsäurehydrate; sind im Ansatze Kern- und Leimfette zu gleichen Teilen vorhanden, so wird die VZ. 220 und das Mol.-Gew. der Fettsäuren 254,6 sein, aus welchen Werten sich ein Gehalt von 7,72% an gebundenem Na_2O und eine Ratiozahl von 1 : 8,22 berechnet. Für reine Kernfette (VZ. 190; Mol.-Gew. 294,7) stellt sich die Ratiozahl auf 1 : 9,52 und für reine Leimfette (VZ. 250; Mol.-Gew. 224) auf 1 : 7,23. Harzsäuren verhalten sich wie Kernfette. Vf. gibt eine Tabelle, aus der das einer jeweils gefundenen Ratiozahl entsprechende Verhältnis von Kern- u. Leimfetten zu entnehmen ist. (Seifensieder-Ztg. **34**. 1146—47. 27/11. [30/7.] 1907.) RÜHLE.

Ed. Graefe, *Zur Prüfung der Handelsstearine, soweit sie zur Herstellung von Kompositionskerzen dienen.* Veranlaßt durch das abnorme Verhalten eines im F., Farbe, Jodzahl, Geruch allen billigen Bedingungen entsprechenden Stearins beim Brennen mit $^2/_3$ Paraffin, untersuchte Vf. 5 verschiedene Handelsstearine u. stellte fest: 1. Daß man ein ölsäurereiches Stearin nicht nur wegen der Beeinträchtigung von Farbe, Geruch u. Haltbarkeit der Kompositionskerzen beim Lagern verwerfen soll, sondern auch wegen der verminderten Stabilität der daraus erzeugten Kerzen. Für den Leuchtwert der Kerzen scheint der Ölsäuregehalt von keinem Einfluß zu sein. 2. Im hohen Maße zeigte sich das Brennen der Kerzen durch einen wenn auch sehr geringen Kalkgehalt (0,003% machten sich noch störend bemerkbar) des Stearins ungünstig beeinflußt. Dieser Kalkgehalt scheint auch die Lichtausbeute aus den Kerzen zu beeinträchtigen. (Seifensieder-Ztg. **34**. 1054—56. 6/11. 1107—8. 13/11. 1128—29. 20/11. [19/8.] 1907. Webau.) HEIDUSCHKA.

P. B. Hawk, *Über das Digerieren von Harn bei der Bestimmung von Stickstoff nach der Kjeldahlschen Methode.* Vf. hat vergleichende Verss. unter Anwendung der folgenden 3 Modifikationen ausgeführt: 1. 5 ccm Harn wurden mit 20 ccm konz. H_2SO_4 im Kjeldahlkolben nach Zusatz von 0,2 g gepulvertem $CuSO_4$ bis zur vollkommenen Zers. gekocht u. die Dest. in der üblichen Weise ausgeführt. — 2. Es wurde wie bei 1. verfahren, aber an Stelle von $CuSO_4$ 0,2, 0,5 oder 0,7 g Hg verwendet u. vor der Dest. zugleich mit dem konz. Alkali K_2S zugesetzt. — 3. Nachdem die H_2SO_4 den Kp. erreicht hatte, wurde etwas abkühlen gelassen und 5 g K_2SO_4 zugesetzt.

Methode 1. gibt ebenso befriedigende Resultate, wie die beiden anderen Methoden, ist aber den beiden anderen vorzuziehen, weil sie eine kleinere Menge von

Reagenzien erfordert. Bei jeder der drei Methoden ist der Digestionsprozeß, wenn ein gut funktionierender Bunsenbrenner benutzt wird, in 30 Minuten beendigt, doch ist es vorteilhaft, wenn die Zeit es zuläßt, etwas länger zu digerieren. Werden mehr als 0,2 g $CuSO_4$ angewendet, so fallen die N-Werte etwas zu niedrig aus, doch ist es gleichgültig, ob die 0,2 g $CuSO_4$ als Pulver oder als Lsg. zugesetzt werden. Bei keiner der drei Modifikationen darf die Digestionsdauer kürzer sein, als 30 Minuten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1634—37. Nov. 1907. Univ. of Pennsylvania, Lab. of Physiolog. Chem. of the Dep. of Medicine.) ALEXANDER.

Edward Gudeman, *Löslichkeiten und Extraktionswerte von Farbstoffen für Nahrungsmittel.* Vf. berichtet über eingehende Verss. zur Best. der Löslichkeit u. der Extraktionswerte von verschiedenen vegetabilischen Farbstoffen und von Teerfarbstoffen, die zum Färben von Nahrungsmitteln benutzt zu werden pflegen. Aus den Ergebnissen dieser Verss. geht hervor, daß die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Farbstoffe oder die Art, wie sie durch verschiedene Lösungsmittel unter wechselnden Bedingungen aus neutralen, sauren oder alkal. Lsgg. extrahiert werden, keinen Schluß auf die Klasse zulassen, zu der die betreffenden Farbstoffe gehören. Die Differenzen der Löslichkeitsverhältnisse oder der Extraktionswerte von vegetabilischen Farbstoffen und von Teerfarbstoffen sind weder größer, noch kleiner, als die Differenzen bei den zu der gleichen Klasse gehörenden Farbstoffen.

Auch über die Farbkraft wurden vergleichende Verss. ausgeführt. Nur eine sehr kleine Anzahl vegetabilischer Farbstoffe hat eine Farbkraft, die $^1/_4$ so groß ist, wie die gleich getönter Teerfarbstoffe, bei den meisten vegetabilischen Farbstoffen beträgt sie aber nur $^1/_{10}$ oder weniger von der Farbkraft gleich getönter Teerfarbstoffe.

Betreffs der Einzelheiten sei auf die Tabellen des Originals verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1629—34. Nov. 1907. Chicago.) ALEXANDER.

W. Van Rijn, *Etwas über das Auffinden und die quantitative Bestimmung von Morphin in Leichenteilen.* Vf. hat ein Kaninchen mit salzsaurem Morphin vergiftet. In der geringen Menge Urin, die beim Beginn der Lähmungserscheinungen abging, fand sich kein Morphin. Die Unters. des Urins aber, der sich in dem nach 6 Stunden getöteten Tier vorfand, zusammen mit der Unters. anderer Leichenteile zeigte, daß für den Nachweis von Morphinvergiftungen die Unters. des Urins am sichersten zum Ziel führt. Von insgesamt wieder aufgefundenen 127,4 mg Morphin enthielt der Magen mit Inhalt 31,5 mg, der Darm 14,6 mg, die ganze Leber 8 mg, die beiden Nieren 1 mg, das Blut 2 mg, der Urin 70,3 mg. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 1353—56. 16/11. [14/10.] 1907. Rotterdam.) LEIMBACH.

Fritz Roser, *Die neue internationale Gerbstoffanalyse und kurze Mitteilungen über Gerbstoffextrakte.* (Vortrag, gehalten in der Versammlung des Württembergischen Gerber-Vereins in Metzingen am 29./9. 1907.) Vf. bespricht die Gründe, die zum Aufgeben des alten Hautpulverfilterverf. u. zur Annahme des Schüttelverf. bei der Gerbstoffunters. geführt haben, dessen Vorteile in einer größeren Gleichmäßigkeit der Ergebnisse zum Ausdruck kommen. Hieran schließen sich Mitteilungen über die Verwendung von Gerbstoffextrakten, deren Darst. und Wrkg. bei der Gerbung. (Deutsche Gerberzeitung **1907**. Nr. 240—42; Collegium **1907**. 397—400. 9/11. 402—4. 16/11. 1907. C. F. ROSER, Stuttgart-Feuerbach.) RÜHLE.

Rowland A. Earp, *Über die direkte Bestimmung der in Äscher- und Gerbebrühen gelösten Hautsubstanz.* Zur schnellen Best. gel. kolloidaler Hautsubstanz fällt Vf. (vgl. Collegium **1905**. 247 u. **1907**. 175; C. **1905**. II. 997 u. **1907**. II. 102)

schwache Gerbbrühen mit Pb-Acetat und Äscherbrühen mit Cr-Alaun, wäscht die entstandenen kolloidalen Ndd. andauernd aus und bestimmt ihren N-Gehalt. Der Unterschied zwischen diesem Gehalte an in kolloidaler Form vorhandenem N und dem Gesamt-N-Gehalte der Brühe gibt ein Maß für die durch Zers. der Hautsubsubstanz entstandenen l., N-haltigen Verbb. (Collegium **1907**. 412—14. 23/11. [11/11.] 1907. London.) RÜHLE.

Karl Kobert, *Ein Beitrag zur Phloroglucin-Salzsäurereaktion.* Vf. untersuchte eine Reihe von *ätherischen Ölen* in bezug auf ihre Fähigkeit, mit Phloroglucin-Salzsäure (1 Tl. Phloroglucin in 10 Tln. A. gelöst, davon 1 ccm mit 9 ccm konz. HCl versetzt), Färbungen zu geben und fand, daß alle diejenigen Körper Rotfärbungen liefern, welche Allyl-, bezw. substituierte Allylgruppen enthalten. Umgekehrt schließt er auch, daß in Körpern von unbekannter Konstitution, welche mit Phloroglucin-Salzsäure Rotfärbungen geben, wie Fenchon und Thujon, Allylgruppen vorhanden sein müssen. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 711—14. Okt.-Nov. 1907. Rostock i/M. Inst. f. Pharmakologie u. physiolog. Chemie.) DITTRICH.

Carlo Grimaldi, *Farbenreaktionen der Harzessenz (Pinolin).* Pinolin u. dessen leichter flüchtiger (Kp. 170°) Bestandteil (Terpentinessenz) geben mit Sn und konz. HCl im sd. Wasserbade eine smaragdgrüne und mit dem HALPHENschen Reagens für Harzessenz (Journ. Pharm. et Chim. **1902**. 478; C. **1903**. I. 202 u. 539) eine gelbe Färbung, die bald in Grün umschlägt. Terpentinöl, Kienöl, Campheröl, Mineralöle etc. geben hierbei andere Färbungen. Aus Gemischen hiermit ist die Harzessenz durch gebrochene Dest. zuvor abzuscheiden. Vf. beschreibt einen App. zur Ausführung der HALPHENschen Rk. (Chem.-Ztg. **31**. 1145—46. Verona. Chem. Lab. der Zollverwaltung.) RÜHLE.

Th. Budde, *Über die Wertbestimmung des vulkanisierten Kautschuks.* Vf. hat früher (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militärsanitätswesens **1905**. Heft 29; C. **1905**. II. 172) eine Methode zur Best. von Kautschuk in Prodd. angegeben, die das Kautschukmolekül unverändert enthalten. Diese Methode beruht auf der Unlöslichkeit des Tetrabromkautschuks in CCl_4. In der vorliegenden Abhandlung beschreibt Vf. nach theoretischen Betrachtungen über die Vulkanisation u. die Schwierigkeiten bei der Best. des vulkanisierten Kautschuks die folgende Methode zur *Best. des Reinkautschuks in kalt vulkanisierten, keine Schwermetalle enthaltenden Kautschukprodd.*

Das Verf. zerfällt in zwei verschiedene Teile. 1. Man läßt Brom mit einem Überträger auf den gequollenen Kautschuk einwirken und erhält dadurch einen Körper, in dem sämtliche noch freien (bei der Vulkanisation nicht gesättigten) doppelten Kohlenstoffbindungen durch Brom aufgehoben sind. 2. In dem so erhaltenen Bromschwefelkautschuk wird der Bromgehalt maßanalytisch bestimmt und aus ihm der Kautschukgehalt berechnet. Die Frage, ob das vulkanisierte Prod. eine Mischung von Reinkautschuk mit $C_{10}H_{16}S_2$ ist, oder ob es eine Verb. $(C_{10}H_{16})_xS_2$ darstellt, ist ohne Bedeutung. Im ersteren Falle würde nur der Reinkautschuk Brom aufnehmen, im zweiten würde aber dieselbe Menge Brom gebunden werden, da im gleichen Gewicht die gleiche Anzahl doppelter Bindungen vorhanden sein muß. Auch ist es gleichgültig, wieviel Gruppen $C_{10}H_{16}$ sich zu einem Molekül vereinigt haben, da die doppelten Bindungen an der Polymerisation nicht teilnehmen. 320 g Brom zeigen immer 136 g Reinkautschuk an. 0,1—0,15 g der fein zerschnittenen Kautschukprobe (bei kautschukarmen Proben entsprechend mehr) werden mit 50 ccm CCl_4 übergossen u. 24 Stdn. stehen gelassen. Der gequollene Kautschuk wird mit 50 ccm Bromierungsfl. (1000 ccm CCl_4, 6 ccm Brom und 1 g Jod) versetzt

und 6 Stdn. lang unter zeitweisem Rühren stehen gelassen. Dann wird das halbe Volumen absol. A. zugegeben und nach kurzem Stehen die klare Fl. durch ein bei 50—60° getrocknetes und gewogenes Filter mit der Vorsicht abfiltriert, daß Teile des Bromschwefelkautschuks nicht mit aufs Filter gelangen. Der Rückstand wird mit einem Gemisch aus 2 Tln. CCl_4 und 1 Tl. A. mit Hilfe eines Glasstabes ausgedrückt und die Flüssigkeit durch dasselbe Filter gegossen. Bei kautschukarmen Mischungen könnte der Rückstand ohne weitere Behandlung getrocknet werden. Bei gehaltreichen Proben gelingt es auf diese Weise jedoch nicht, aus dem Inneren des Bromschwefelkautschuks die letzten Reste des überschüssig zugesetzten Broms zu entfernen. Der ganze im Rundkolben befindliche Nd. wird deshalb mit 30 ccm CS_2 übergossen und nach 24stdg. Stehen mit 50 ccm Petroläther vermischt. Der Petroläther hat die Eigenschaft, den im CS_2 gequollenen und zum Teil gel. Bromschwefelkautschuk, wie A., in eine beständige u. unl. Form überzuführen u. leicht zu durchdringen. Das überschüssige Brom wird durch diese Behandlung sicher entfernt, während A. allein die äußere Schicht des Bromschwefelkautschuks vollkommen undurchlässig macht und den letzten Brommengen den Austritt verwehrt. Die CS_2-Bzn.-Lsg. wird durch das vorher benutzte Filter gegossen u. mit A. nachgespült. Das Filter wird mit den geringen Teilchen Bromschwefelkautschuk, die mit übergerissen sind, bei 50—60° getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation mit 0,298 (456 : 136 = 1 : x) erhält man die dem Filterinhalt entsprechende Menge Reinkautschuk. In dem im Kolben zurückbleibenden Teil wird der Bromgehalt maßanalytisch bestimmt und durch Multiplikation des Bromgehaltes mit 0,425 (320 : 136 = 1 : x) der Reinkautschuk berechnet. Beide Zahlen zusammen geben den Reinkautschukgehalt der untersuchten Probe.

Zur maßanalytischen Brombest. wird der Rückstand im Kolben mit 25 ccm $^1/_5$-n. $AgNO_3$-Lsg. übergossen, mit einem Trichter überdeckt und vorsichtig 10 ccm rauchende, halogenfreie HNO_3 hinzugefügt. Nachdem die erste lebhafte Stickoxydgasentw. vorüber ist, wird auf einem Asbestdrahtnetz über kleiner Flamme erhitzt und die Fl. in leichtem Sieden erhalten. Der Bromschwefelkautschuk wird dabei zu einer farblosen Fl. oxydiert, u. Bromsilber scheidet sich aus. Wenn aller Bromschwefelkautschuk verschwunden ist, wird der Rückstand (ca. 5 ccm) mit destilliertem W. verd., und nach Zusatz von 1 ccm Ferriammoniumsulfatlsg. das überschüssige $AgNO_3$ nach VOLHARD mit $^1/_5$-n. Rhodanammoniumlsg. zurücktitriert. 320 Teile aufgenommenes Br entsprechen 136 Tln. $C_{10}H_{16}$.

Durch besondere Verss. hat Vf. festgestellt, daß die Fehlerquelle, die durch das bei der Kaltvulkanisation an den Kautschuk gebundene Chlor entsteht, bei Dauerwaren so gering ist, daß sie vernachlässigt werden kann, und daß auch Faktisse, Harze, Mineralöle, fette Öle etc. keine Veranlassung zu Fehlern geben, weil die entstehenden Bromierungsprodd. in dem zugefügten A. l. sind. (Gummi-Ztg. Dresden 21. 1205—8..) ALEXANDER.

S. Axelrod, *Methode zur direkten Bestimmung des Kautschukgehaltes in vulkanisierten Kautschukmischungen.* Vf. empfiehlt die folgende auf der Darst. von Tetrabromiden beruhende Methode, die den Vorteil bietet, daß die Probe weder mit Aceton, noch mit alkoh. Alkali behandelt zu werden braucht, da Harz, Öle, Teere, Faktis die Best. nicht beeinflussen.

1 g der vulkanisierten Weichkautschukprobe wird mit 100 ccm abdestilliertem Petroleum (Kp. bis 300°) im Ölbade unter Rückflußkühlung gekocht, bis Lsg. erfolgt ist. Dies erfordert durchschnittlich 2 Stdn., bei Proben mit höherem Vulkanisationskoeffizienten etwas längere Zeit. Die abgekühlte Lsg. wird gut aufgeschüttelt und 10 ccm (= 0,1 g des Ausgangsmaterials) in ein 300 ccm-Becherglas abpipettiert. Dann werden 50 ccm der BUDDEschen Bromlsg. (vgl. das vorstehende Ref.) und

nach 3—4-stdg. Stehen 100—150 ccm 96%ig. A. unter Umrühren hinzugefügt, wobei die Fl. eine strohgelbe Färbung annimmt. Nach dem völligen Absetzen wird der Nd. auf einem bei 60° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit A. + CCl_4 (1 : 1), dann mit A. völlig ausgewaschen, bei 60° getrocknet und gewogen. Das gewogene Bromid wird verascht und die Asche vom Gewicht des Bromids abgezogen. Aus dem gefundenen Bromid wird der Gehalt an reiner Kautschuksubstanz durch Multiplikation mit dem Faktor 314 berechnet. Im Bromid scheint der gesamte, an Kautschuk gebundene Schwefel enthalten zu sein. Es kann deshalb auch zur Best. des Vulkanisationskoeffizienten benutzt werden.

Das Bromid des vulkanisierten Kautschuks unterscheidet sich mit steigendem Schwefelgehalte immer mehr von den Tetrabromiden des Rohkautschuks. Während letztere in CS_2 völlig l. sind, hinterlassen die S-haltigen Bromide bei der Behandlung mit CS_2 einen kleinen, nur aufgequollenen Rückstand. Ebenso verhalten sie sich gegen h. Anilin und k. Pyridin. In wss. oder alkoh. Alkali sind sie unl. Die anderen Lösungsmittel für Rohkautschuk lösen die S-haltigen Bromide überhaupt nicht, einige bringen sie zur Quellung. Organische oder Mineralsäuren wirken nicht ein.

In einer Nachschrift weist Vf. darauf hin, daß es empfehlenswert wäre, wenn die Behörden bei ihren Lieferungsbedingungen die Menge der reinen Kautschuksubstanz, nicht aber die des Kautschuks vorschreiben würden. (Gummi-Ztg. Dresden **21**. 1229—31. 1907.) ALEXANDER.

J. B. Höhn, *Untersuchungen einiger Handelsfaktisse in ihrem Zusammenhange mit Kautschuk.* Vf. kritisiert die Veröffentlichung von DINGLINGER (Chem.-Ztg. **31**. 736; C. **1907**. II. 1194) und wendet sich besonders gegen die Behauptungen DINGLINGERS, daß Faktisse allgemein freien Schwefel und freies Öl enthielten, und daß nichtschwimmende Faktisse aus geringerwertigen Ölen hergestellt würden als schwimmende und darum mehr freien Schwefel enthielten. (Gummi-Ztg. Dresden **21**. 1259. 1907.) ALEXANDER.

Charles D. Howard, *Die Analyse von Gefrorenem (Ice Cream).* Fett muß sofort bestimmt werden, nachdem die Probe geschmolzen ist, und zwar nach folgender Modifikation der LEACHschen Methode. In einer BABCOCKschen Rahmflasche werden 18 g der Probe mit 3 ccm Chlf. und so viel W. versetzt, daß die Flasche $^3/_4$ gefüllt ist. Nach dem Umschütteln setzt man ca. 10 ccm FEHLINGscher Kupfersulfatlsg. hinzu und zentrifugiert 3 Minuten lang. Alles Fett befindet sich dann in der unteren Chloroformschicht. Bei Ggw. beträchtlicher Mengen Traganth oder Gelatine bleibt die überstehende Fl. trübe. Man setzt dann 2—3 ccm $^1/_{10}$-n. Alkalis hinzu, worauf der Gummi durch das gebildete $Cu(OH)_2$ vollkommen gefällt wird. Die überstehende Fl. wird nun durch ein enges Glasrohr abgesaugt, die Chloroformschicht einmal gewaschen und das Chlf. mit Wasserdampf abgeblasen, den man durch ein enges Rohr einführt. Da die gefällten Eiweißstoffe das Chlf. sehr energisch zurückhalten, kann dieses auf dem Wasserbade nicht vollkommen entfernt werden. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand auf 17,5 ccm verd. und weiter in der üblichen Weise verfahren.

Chemische Konservierungsmittel. Zum Nachweis von *Borax* werden 5 ccm des abgeschiedenen Serums in einer Porzellanschale mit 10%ig. HCl deutlich sauer gemacht und mit 5 Tropfen Curcumalsg. eingedampft. *Formaldehyd* kann nur bei Anwendung der Destillationsmethode sicher nachgewiesen werden. Als Füll- und „mechanische Konservierungsmittel" kommen nach älteren Vorschriften Maisstärke und Eier in Betracht. Erstere ist leicht nachweisbar, letztere sind an der gelben Farbe des Serums zu erkennen, das sich beim Stehen

der Probe unten abscheidet. Neuerdings werden zahlreiche, ihrer Zus. nach geheim gehaltene Präparate angewendet, die hauptsächlich aus Traganth und Gelatine bestehen. Auch käufliches Casein wird zuweilen benutzt. Methoden zum Nachweis dieser Substanzen sind auf dem erhöhten Gehalt an Eiweißstoffen gegründet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1622—26. Nov. 1907. New-Hampshire Lab. of Hygiene.) ALEXANDER.

Eug. Collin, *Über die mikroskopische Untersuchung der Papiere.* Vf. beschreibt die mkr. Papierprüfung, insbesondere das mkr. Bild der aus den verschiedenen Stoffen, wie Lumpen, Baumwolle, Hanf, Flachs, Ramie, Jute, Stroh, Holzschliff etc., hergestellten Papiermasse. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 433—43. 16/11. 1907.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

R. W. Vicarey, *Akkumulatoren und ihre Elektrolyten.* Vf. beabsichtigt, in einer Reihe von Aufsätzen über das genannte Thema zu berichten. — In einer Tabelle wird veranschaulicht, daß, infolge der großen gewerblichen Konkurrenz auf diesem Gebiete, heute von den Fabriken die leistungsfähigsten Sammler zu einem möglichst geringen Preise erzeugt werden. Überall zeigt sich eine merkwürdige Übereinstimmung in bezug auf Elementgewicht für eine gegebene Kapazität, auf Plattenanzahl pro Element für eine gegebene Leistung wie auf spezifizierte Kapazität zu einem gegebenen Preis. — Vf. führt aus eigener Beobachtung Gründe an für die Erfahrung, daß in der Fabrikation, selbst in neuen Werken, häufig nach einiger Zeit Schwierigkeiten sich bemerkbar machen. Abgesehen von minderwertigem Rohmaterial u. unreinen Chemikalien, kommen verschiedene, besonders aufgezählte Zufälle in Betracht.

Eine wichtige Rolle bei der Anwendung der *Akkumulatoren* spielt der *Stickstoff*. Obwohl noch nicht genau feststeht, in welchem Maße NH_3 den Akkumulator angreift, ist doch so viel sicher, daß N, mit O oder H verbunden, stets nachteilig wirkt. Vielfach werden HNO_3, Nitrate sowie Stickstoffdioxyd zur Vorbehandlung der Platten verwandt, und der N verbleibt in Form seiner Verbb. auf der Platte. Es scheint, als ob der N einer wiederholten und unbeschränkten Oxydation u. Reduktion fähig ist. Elektrolysiert man Nitrate, bezw. HNO_3 in verd. H_2SO_4 unter gewissen Bedingungen, so kann man den gesamten N zu NH_3 reduzieren [$(NH_4)_2SO_4$]; andererseits läßt sich der Versuch so abändern, daß B. von Nitrit, bezw. HNO_3 eintritt. Beide N-Verbb. haben ihre charakteristischen Merkmale; das NH_3 erscheint auf der negativen, HNO_3 oder Nitrate auf der positiven Platte. Das NH_3 äußert seine Wrkg. am auffallendsten in dem beträchtlichen Verlust an ursprünglicher Kapazität bei den Negativen, während bei den Nitraten ein übermäßiges, von nachteiligen Folgen begleitetes, Anwachsen der Positive eintritt. Trotz dieser Nachteile ist die Verwendung. der N-Verbb. kaum zu umgehen; sie befördern den Oxydationsprozeß der Superoxydplatten, verleihen denselben eine tiefe, reiche Färbung und bewirken Ersparnis in der Herst. — Die von DESMOND FITZGERALD beschriebene Methode zur Entfernung aller N-Verunreinigungen mittels $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. verläuft nach der Gleichung:

$$N_2O_3 + (NH_4)_2SO_4 = H_2SO_4 + 3H_2O + 4N, \text{ bezw.}$$
$$2HNO_3 + 2(NH_4)_2SO_4 = 2H_2SO_4 + 7H_2O + 6N.$$

Diese, vom chemischen Standpunkt aus, vollkommen richtige Methode stößt jedoch in ihrer praktischen Anwendung auf Schwierigkeiten. (Elektrochem. Ztschr. **14**. 157—61. Nov. 1907.) JOST.

C. Widmaier, *Zur Abwässerreinigungsfrage.* Zur Reinigung von *Brauereiabwässern* hat sich eine *biologische Anlage* mit reichlicher Lüftung u. vorangehender Verfaulung des W. gut bewährt. (Wchschr. f. Brauerei **24**. 662—64. 30 11. 1907. Möhringen.) MEISENHEIMER.

F. T. Havard, *Die Antimonindustrie in Europa.* Die bedeutende Preissteigerung des Metalls, auf die übrigens bereits der Sturz gefolgt ist, wird mit der Bevorzugung der Antimonfarben und vielseitigerer Verwendung des Metalls erklärt, der Wertberechnungsmodus, die in den Handel kommenden Erzgattungen und die gebräuchlichen Schmelzmethoden werden kurz beschrieben. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 557—59. 16/11. 1907. Copiapo, Chile.) ETZOLD.

Karl Millberg, *Abröstung und Extraktion von kupferhaltigen Kiesabbränden ohne chlorierende Röstung.* Bei früheren Verss. (Chem.-Ztg. **30**. 511; C. **1906**. II. 75) hat Vf. nur gut geröstete Abbrände berücksichtigt, in denen die Hauptmenge des Cu in säurelöslicher Form vorhanden ist. Schlecht gebrannte Pyrite können entstehen durch ungenügendes Rösten infolge mangelnden Luftzutritts bei richtiger Temperatur (550—600°), oder bei zu hohen Rösttemperaturen. Im ersteren Falle sind noch CuS, Cu_2S u. Cu_2O vorhanden, die in verd. H_2SO_4 unl. sind, im anderen Falle sind Cu_2S und Cu_2O geschmolzen, teilweise unter gegenseitiger Reduktion zu Cu, und erschweren hierdurch ihre weitere Oxydation. Bei den Abbränden der ersteren Art genügt es fast stets, das Auslaugen nach Zusatz von $Fe_2(SO_4)_3$ vorzunehmen, um 95% und mehr Cu in Lsg. zu bringen. Es können aber auch diese Abbrände mit der erforderlichen Menge H_2SO_4 versetzt und nach einiger Zeit im Röstofen selbst oder in einer Muffel auf 450—500° erhitzt werden, wobei das entstandene $Fe_2(SO_4)_3$ die genannten unl. Cu-Verbb. weiter oxydiert, so daß ein Zusatz von $Fe_2(SO_4)_3$ beim späteren Auslaugen mit H_2SO_4 unnötig wird. Die Trennung der erhaltenen $CuSO_4$-Lauge von anderen Metallen ist bereits früher (l. c.) erörtert worden. (Chem.-Ztg. **31**. 1143—45. 16/11. 1907. Wiesbaden-Paris. Lab. von E. HARTMANN u. F. BENKER.) RÜHLE.

Josef v. Ehrenwerth, *Zur einheitlichen Bezeichnung von Eisen und Stahl.* In dem Vortrag über Einführung einheitlicher Bezeichnungen für Eisen und Stahl stellt Vf. folgende Grundsätze auf: 1. In Fachwelt und Laienpublikum eingelebte Bezeichnungen sollen beibehalten, aber auf die Erzeugnisse mit den wirklich charakteristischen Eigenschaften beschränkt werden. Hierher gehört das Wort Stahl, bei dem man durch Vorsetzen eines Wortes noch ausdrückt, ob die Härte durch Härten, C oder ein anderes Metall erzielt ist. — 2. Die Bezeichnungen sollen möglichst bestimmt sein und je nachdem Darst., charakteristische Eigenschaften, Form, Verwendung scharf ausdrücken. — 3. Wo ähnliche Prodd. durch verschiedene Prozesse dargestellt werden, sollen unzweideutige Gruppenbezeichnungen eingeführt werden (Flußstahl und -eisen, Schweißstahl u. -eisen, oder, wie Vf. lieber möchte, Flußmetall und Schweißmetall). — 4. Prodd., die nicht für den Gebrauch fertig sind, solche, die von unerwünschten Elementen rein sind, u. solche, die gebrauchsfertig sind, sollen durch Vorsetzen von Roh-, bezw. Rein-, bezw. Gebrauchs .... bezeichnet werden. Von diesen Grundsätzen aus stellt Vf. eine Bezeichnungstabelle für die Eisenhüttenerzeugnisse auf und ordnet in einer weiteren Tabelle die üblichen englischen Namen ein. Angeführt sei noch, daß die Grenze zwischen Stahl und Eisen wie bisher bei 0,5% C bleiben, die zwischen weichem u. hartem Eisen bei 0,2% C liegen soll. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 533—36. 2/11. 1907. Leoben.) ETZOLD.

H. Seyffert, *Über Weich- und Brauwasser.* (Ztschr. f. ges. Brauwesen **30.** 549—52. 561—66. — C. **1906.** II. 922; **1907.** I. 1710.) MEISENHEIMER.

Hugh Main, *Schnelle Wasserbestimmung in Zuckerfabrikprodukten, wie Sirupen, Füllmassen etc.* Dazu eignet sich sehr die Best. des Brechungsindex mit dem ABBEschen Refraktometer. Aus der beigegebenen Tabelle läßt sich, wenn der Brechungsindex bekannt ist, ohne weiteres der Wassergehalt mit 0,1% Genauigkeit entnehmen. Sehr dicke Sirupe etc. müssen vor der Ablesung mit einer bekannten Menge W. verdünnt werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907.** 1008—15. Nov. 1907.) MEISENHEIMER.

W. Gabel, *Über die Zusammensetzung verschiedener Scheideschlammsorten.* Eine Probe Scheideschlamm, welche nach dem VON NIESSENschen Verf. unter Zufügung von Abwasser vergoren war, wies einen größeren Phosphorsäure- u. Stickstoffgehalt auf, als drei trocken gelagerte Scheideschlammproben, besaß also einen höheren Düngungswert, wahrscheinlich deshalb, weil durch den Gärungsprozeß gelöste Phosphorverbb. der Abwässer als phosphorsaurer Kalk niedergeschlagen werden, u. ein Teil des Stickstoffgehalts der Abwässer von den Organismen assimiliert und in mit Kalk fällbare Form übergeführt wird. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907.** 989 bis 993. Nov. 1907. Berlin. Inst. f. Zuckerind.) MEISENHEIMER.

J. Weisberg, *Studien über die Alkalitätssteigerung bei mit Kohlensäure saturierten Säften während des Verkochens.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907.** 993 bis 1008. — C. **1907.** II. 951. 1196.) MEISENHEIMER.

E. Bury, *Die Verkokung der Kohle mit besonderer Berücksichtigung der Destillationskoksöfen.* (Vortrag bei der Versammlung des englischen Vereins von Gasfachmännern im Juni 1907.) Nach statistischen Mitteilungen über die Zahl der Nebenproduktenkoksöfen in England im Jahre 1905 und die Menge der in ihnen u. insgesamt verkokten Kohle gelangt Vf. zu einem Vergleiche der Leistungsfähigkeit u. der Betriebsverhältnisse zwischen Gasretorten u. Koksöfen. Erstere geben bei größerer Ausbeute ein Gas von höherer Leuchtkraft und größerem Heizwerte als letztere. (Journ. of Gaslight. Nr. 2302. 982—89; Journ. f. Gasbeleuchtung **50.** 1042—44. 16/11. 1907. Little Hulton.) RÜHLE.

Bernh. Neumann, *Chemie und Archäologie.* I. *Kupferlegierungen.* Vf. bespricht zusammenfassend die metallurgischen Kenntnisse der Alten über das Kupfer und seine Legierungen, die Zus. antiker Legierungen, die Gießereitechnik der Alten, die Patina antiker Bronzen und zeigt an Hand eines konkreten Beispiels (ein großer, am Main gefundener Frauenkopf, in welchem Vf. zum ersten Male Gold nachwies), wie sich unter Berücksichtigung der historischen Kenntnisse u. Fertigkeiten die chemische Analyse zur Beurteilung des Alters von Bronzen verwenden läßt. (Ztschr. f. angew. Ch. **20.** 2019—26. 22/11. [21/9.] 1907. Darmstadt.) GROSCHUFF.

Patente.

Kl. 4f. Nr. 192666 vom 2/9. 1906. [2/12. 1907].

R. Eisenmann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Tauchbades für Glühkörper.* Glühkörper werden bekanntlich nach der Veraschung zwecks Erzielung eines die Transportfähigkeit gewährleistenden Überzuges in eine Kollodiumwolle-

lösung getaucht, welcher man neben anderen Stoffen Ricinusöl u. Campher behufs Vermeidung der Schrumpfung des getauchten Glühkörpers beim darauf folgenden Trocknen zusetzt. Es wurde nun gefunden, daß hierbei der teure *Campher* durch folgende *zusammengesetzte Äther* (*Ester*) oder Gemische derselben ersetzt werden kann: *Äthyloxalat*, *Äthyllactat*, *Äthylsalicylat*, *Äthylstearat*, *Äthylpalmitat*, *Äthylbutyrat*, *Äthyltartrat*, *Äthylphthalat*, *Methylstearat*, *Methylpalmitat*, *Methylbenzoat*, *Amylacetat*, *Amyllactat*, *Amyltartrat*, *Amylbutyrat*, *Amyloxalat*, *Propyloxalat*, *Propylbutyrat*, *Butyloxalat*, *Butylbutyrat*, *Phenylsalicylat etc.* Diese *Campherersatzmittel* geben den veraschten und getauchten Glühkörpern eine vollständig glatte Oberfläche.

Kl. 4g. Nr. 191590 vom 15/8. 1906. [15/11. 1907].

Gasspar-Unternehmung nach System Wouwermans, Halbmayr & Co., Wien, *Bunsenbrenner für Leucht- und Heizzwecke.* Um die vom Brenneroberteil aufgenommene Wärme zur *Vorwärmung des Gasluftgemisches* auszunutzen, ist in die Brennerkopfmündung eine dickwandige Brennerkappe aus die Wärme gut leitendem Metall (Kupfer) mit nach oben enger werdenden Austrittsöffnungen eingesetzt. Die diese düsenartigen Öffnungen trennenden Zwischenwände sind an ihrer Unterkante zugeschärft, infolgedessen noch eine kräftige Steigerung der Ausströmungsgeschwindigkeit des Gasluftgemisches erzielt wird. Darunter kann dann noch in bekannter Weise ein Rippeneinsatz und ein Verteilungs- und Mischeinsatz zur Steigerung der Leistungsfähigkeit des Brenners angebracht werden.

Kl. 5d. Nr. 192429 vom 29/12. 1904. [28/11. 1907].

Hermann Lauffer, Wittmar, *Verfahren zur Beseitigung der Kalisalzendlaugen durch Behandlung mit Kalk und Verwendung zum Bergeversatz.* Um die Klumpenbildung beim Eintragen des gebrannten Kalks in die Endlaugen (vgl. Pat. 167 219, C. **1906**. I. 715) zu verhindern, wird nun der gelöschte oder ungelöschte *Kalk* vor dem Eintragen mit ganz oder möglichst chemisch unwirksamen Stoffen, wie *Asche* (insbesondere *Braunkohlenasche*) und *Fabrikrückstände*, im Gegensatz zu dem nach Pat. 172 441 (vgl. C. **1906**. II. 373) zu verwendenden, schwach wirksamen Magnesiumsulfat vermischt (vergl. auch Pat. 185 147 und 187 831, C. **1907**. II. 862 und 1198).

Kl. 6b. Nr. 190784 vom 23/5. 1905. [14/11. 1907].

Al. E. Deininger geb. von Berg, Halensee-Berlin, *Verfahren und Apparat zum Rektifizieren, insbesondere von Rohspiritus.* Das zur *Rektifizierung* von flüchtige Bestandteile enthaltenden Fl., wie Ä., Bzl., Aceton, Essigsäure, Petroleum, Teeröle, insbesondere aber von *Spiritus* dienende Verf. kombiniert bekannte Maßnahmen in der Weise, daß der *Rohspiritus* durch die alkoh. Dämpfe unter gleichzeitiger fraktionierter Abscheidung derselben vorgewärmt, hierauf in einem Dephlegmator unter Wärmeaustausch mit den aufsteigenden alkoh. Dämpfen vom Vorlauf befreit und endlich in einem Verdampfer mittels indirekt und direkt zugeführter Wärme der aufsteigenden Dämpfe, ohne daß diese durch die Fl. hindurchtreten, erhitzt wird.

Kl. 6b. Nr. 193216 vom 17/10. 1906. [24/12. 1907].

Johann Ponomarew, Grosny, Rußl., u. **Heinrich Kreutzer**, St. Petersburg, *Apparat zum Rektifizieren und Dephlegmieren von Spiritus und anderen Flüssigkeiten.* Der neue App. gestattet, das Kondensat im Gegenstrom als Kühlmittel zu benutzen, ohne es jemals für längere Zeit mit dem Dampfgemisch des Destillats in Berührung zu bringen, und ohne daß beim Durchtritt des Dampfgemisches durch das Kondensat ein irgendwie nennenswerter Gegendruck zu überwinden ist.

Zu dem Zwecke durchströmt das Dampfgemisch nacheinander eine Anzahl von in übereinander angeordneten Kammern eingeschlossenen Gruppen senkrechter Röhren (Kühlröhren), welche, oben und unten offen, mit ihren unteren Enden den Boden der sie umschließenden Kammer durchsetzen, oben aber frei und durch schräge, teilweise übereinander greifende Zwischenböden von der nächsten Gruppe getrennt sind, so daß das Kondensat, an den Innenwänden der Röhren niederrieselnd, über die schrägen Böden in die jeweils vorhergehende (d. h. darunter gelegene) Kammer gelangt, wo es als Kühlmittel wirkt u. nochmals dephlegmiert und rektifiziert wird.

Kl. 6b. **Nr. 193217** vom 8/2. 1907. [24/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 193216 vom 17/10. 1906; vgl. vorstehend.)

Johann Ponomarew, Grosny, Rußl., u. **Heinrich Kreutzer**, St. Petersburg, *Apparat zum Rektifizieren und Dephlegmieren von Spiritus und anderen Flüssigkeiten.* Bei dem App. des Hauptpat. läuft das Kondensat von dem oberen Teile der über den Röhrengruppen schräg angeordneten zweiteiligen Zwischenböden auf den unteren Teil, wobei die ganze Länge der freien Kante des oberen Teils des Zwischenbodens die Traufkante für die Fl. bildet. Dadurch kann, namentlich wenn größere Mengen Kondensat auftreten, bewirkt werden, daß die von dem oberen auf den unteren Teil niederfließende Fl. dem aufsteigenden und hier die Fl. durchdringen müssenden Dampfgemisch den Durchgang versperrt, so daß dennoch ein die Wirksamkeit des App. störender Gegendruck entsteht. Um dies zu verhindern, wird nun der obere Teil der über den Kühlröhrengruppen schräg angeordneten, zweiteiligen Zwischenböden fast über die ganze Länge der Traufkante rinnenförmig nach oben umgebogen, so daß das Phlegma (Kondensat) nur an den freigelassenen Stellen seitwärts abgeleitet wird und daß das Dampfgemisch ohne Gegendruck frei unter dem mittleren rinnenförmigen Teil der Traufkante nach oben hindurchgehen kann.

Kl. 8a. **Nr. 191656** vom 3/2. 1907. [18/11. 1907].

Emil Callenberg, Hagen i. W., *Verfahren zum Entsäuern nitrierter Gewebe.* Um auch bei dem Entsäuern von *nitrierten Geweben* das Verdrängungsverf. ohne lokale Zerss., welche meist schadhafte, die Verwendung der nitrierten Gewebe als Filtertücher z. B. ausschließende Stellen (Löcher) erzeugen, anwenden zu können, legt man zwischen je zwei der aufeinander zu legenden Tücher eine durchlochte, aus einem der angewandten S. widerstehenden Material bestehende Platte, die so dick ist, daß die Gewebelagen nicht in direkte Berührung kommen können, z. B. ein *Aluminiumdrahtgewebe.* Diese Platten bewirken zugleich, daß die Tücher stets glatt liegen bleiben und keine Knicke bekommen, die später schwer zu entfernen sind. Auf diese Weise lassen sich auch ganze Tuchstücke leicht u. sicher nitrieren, was bisher unmöglich war, indem man am Ende des Nitriergefäßes umfaltet, nachdem jedesmal ein Diaphragma der genannten Art zwischengelegt ist.

Kl. 8i. **Nr. 191878** vom 4/1. 1907. [5/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 190140 vom 29/12. 1906; vgl. C. **1907**. II. 1946.)

Max Haase, Berlin, *Alkalisuperoxydpatrone.* An Stelle des Stearins als Material zur Herst. des zur Aufnahme des Superoxyds bestimmten Hohlkörpers wird nun ein wasserundurchlässiger, bei gewöhnlicher Temperatur fester, aber bei einer Temperatur von 100° und darunter schm. Stoff, wie *Paraffin*, *Ceresin*, *Wachs o. dgl.*, verwendet, um durch bloßes Hineinwerfen der Patrone in h. W. oder h. Seifenlauge ein selbsttätiges Öffnen der Alkalisuperoxydpatrone herbeizuführen.

Kl. 8i. Nr. 191887 vom 13/1. 1907. [5/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 190140 vom 29/12. 1906; vgl. vorstehend.)

Max Haase, Berlin, *Alkalisuperoxydpatrone.* Die Alkalisuperoxydpatrone soll nun in der Weise hergestellt werden, daß man eine geeignete Aushöhlung im Innern eines Stückes Seife mit *Stearin, Paraffin, Ceresin, Wachs* oder einem anderen wasserundurchlässigen, bei einer Temperatur von 100° und darunter schm. Stoff in der Weise auskleidet, daß man fl. Stearin o. dgl. in die Höhlung eingießt und es sofort wieder ausgießt, so daß nur ein beim Erkalten fest werdender dünner Überzug von Stearin o. dgl. an den Innenflächen der Aushöhlung haften bleibt, worauf man die erforderliche Menge Alkalisuperoxyd in diese Aushöhlung hineinbringt u. sie durch einen auf der unteren Fläche mit Stearin etc. überzogenen Seifenstöpsel verschließt. Nach einer weiteren Ausführungsform. des Verf. kann man auch einen festen, aus Superoxyd event. durch Pressen oder Zusammenschmelzen mit anderen Salzen hergestellten Körper mit geschmolzenem oder gel. Stearin u. dgl. überziehen und dann diesen Körper event. in geeigneter Weise mit einem Seifenblock umschließen.

Kl. 8m. Nr. 191507 vom 5/4. 1906. [23/11. 1907].

August Elhardt Söhne, Dietmannsried b. Kempten, Allgäu, *Verfahren zum Beizen von Wolle und anderen tierischen Fasern mit chromsauren und milchsauren Salzen.* An Stelle der nach Pat. 105048 (vgl. C. 99. II. 1077) in Gemeinschaft mit Chromverbb. statt Weinstein zu verwendenden milchsauren Alkalien wird nun in der genannten *Chrombeize* mit Vorteil *saurer milchsaurer Kalk* angewendet.

Kl. 8m. Nr. 192872 vom 24/11. 1904. [30/11. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konzentrierten Indigweißpräparaten.* Haltbare, insbesondere für die Gärungsküpe geeignete, konzentrierte Indigweißpräparate werden erhalten, wenn man *Indigweiß*, bezw. dessen Substitutionsprodukten und Homologen *Melasse, Sirup* oder Körper ähnlicher Herkunft u. Zus. einverleibt. Auf diese Weise soll es sicher gelingen, den *künstlichen Indigo* in der Garungsküpe in gleicher Weise verarbeitbar zu machen, wie den *Naturindigo.*

Kl. 8m. Nr. 193135 vom 5/7. 1905. [30/11. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zum Färben von Gespinsten etc. aus Acetylcellulose mit Teerfarbstoffen. Acetylcellulose*seide war bisher nicht zu färben; dies gelingt nun in befriedigender Weise, wenn man das Färben mit einer mit *Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig u. dgl.* versetzten wss. Farbstofflösung vornimmt, bezw. in einer mit W. versetzten Lsg. der Farbstoffe in den genannten Medien.

Kl. 8n. 192243 vom 5/10. 1906. [12/12. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 188837 vom 2/10. 1906; vgl. C. 1907. II. 1563.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfitpräparate.* Ein analoges Prod. wie das des Hauptpat. wird nun erhalten, wenn man formaldehydsulfoxylsaures Natron (*Hydrosulfit* N. F. konz. [Höchst], *Rongalit C* [B. A. & S. F.]), oder das technische Gemenge von formaldehydsulfoxylsaurem Natron und formaldehydschwefligsaurem Natron (*Hydrosulfit* N. F. [Höchst], *Hyraldit* A. [Cassella]) mit geeigneten Mengen *Anhydroformaldehydanilinnatriumbisulfit* in Substanz mischt.

Kl. 10b. Nr. 191230 vom 12/5. 1905. [6/11. 1907].

René Adolphe Le Maître, Ixelles, Belgien, **Jean Armand Badjon**, Evère, Belgien, u. **Maurice Victor Francis Bekaert**, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung eines brennbaren Bindemittels aus Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von Briketts.* Als *Bindemittel* zur Herst. von *Briketts aus Steinkohlenklein*, *Lignit*, *Torf*, *Koks*, *Holzkohle*, *Sägespänen* o. dgl. wird nun eine M. verwandt, welche erhalten wird durch Vermischen von *schweren KW-stoffen* (D. 0,75—0,90, wie *Rückstände von der Mineralöldestillation*, aber auch *Rohmineralöle*) in Ggw. von Zuschlägen von *Ätzbaryt*, *Ätzkalk*, *Ätznatron*, *Zink-* oder *Aluminiumchlorid* o. dgl. mit den durch Einw. eines Gemisches von Salpeter- und Schwefelsäure oder von Salpeter- und Salzsäure auf *organische Stoffe* (*Blut*, *Fäkalien*, insbesondere aber *Drüsensekrete*, wie *Talg*, *Cholesterin*, *Lanolin*, *Rückstände von der Wollwäscherei*) erhaltenen *Nitro-*, *Chlor-* oder *Chlornitroderivaten.*

Kl. 12c. Nr. 191341 vom 30/11. 1906. [15/11. 1907].

Dessauer Zucker-Raffinerie, G. m. b. H., Dessau, *Verfahren zur Kühlung von krystallisierenden Laugen und Salzlösungen durch Einblasen von Luft.* Beim Einblasen von Luft in hierdurch zu kühlende krystallisierende Laugen verstopfen sich die Ausströmöffnungen durch die aus schnell krystallisierenden Fll. sich abscheidenden Krystalle rasch, infolgedessen die Wirkung aufhört; um dies zu vermeiden, läßt man nun die Luft durch auf das Einleitungsrohr aufgezogene bewegliche Schlauchendstücke austreten. Beim Ausströmen der Luft werden diese in Bewegung gesetzt und hierdurch das Ansetzen von Krystallen an die Ausströmöffnungen verhindert.

Kl. 12d. Nr. 190787 vom 15/5. 1906. [28/11. 1907].

Michele Lanza, Turin, Ital., *Verfahren zur Trennung fester und flüssiger, besonders emulgierter Teile, z. B. des Stearins von Olein in Schwefeloleinlösung durch ein mit Luftpumpe verbundenes Filter.* Um ein Verstopfen des Filtertuches durch die festen Bestandteile von Emulsionen zu verhindern, wird die Luftpumpe nur mit dem Filtratraume verbunden, so daß sie durch ihre abwechselnde Saug- u. Druckwrkg. entweder in bekannter Weise Fl. durch das Filtertuch hindurchsaugt oder Luft in entgegengesetzter Richtung durch jenes treibt und dadurch die am Filtertuche anhaftenden Teile abhebt und dessen Poren wieder öffnet; während des Filtrierens wird die Fl. in Bewegung erhalten. Handelt es sich darum, *Stearin vom Olein* durch das *Sulfoölsäureverf.* zu trennen, so genügt es, auf das Filtertuch eine bestimmte Menge von *Fettsäuren*, welche gut zerkleinert sind, aufzubringen. Diese werden alsdann wiederholt in gereinigtem W. von 2° Bé. gewaschen unter Zugabe einer kleineren Menge von Sulfosäure, alles bei einer Temperatur von 25°. Das Olein geht mit dem W. durch das Filtriertuch, während auf dem Filtertuch reine, weiße, kleine Krystalle von Stearin verbleiben.

Kl. 12d. Nr. 191233 vom 8/11. 1905. [6/11. 1907].

Tomaß Macherski und **Edward Koperski**, Brest Litowsk, Rußl., *Verfahren zum Klären und Entfärben von Flüssigkeiten.* Um eine wirksamere *Entfärbung von Fll.*, insbesondere von *Ölen*, *Fetten*, *Zuckerlsgg.*, zu erzielen, werden nun gereinigte *pulverisierte Kohle* (*Knochenkohle* u. a.) und *pulverförmiges Zink*, welche bisher jedes für sich bereits hierzu verwendet wurden, gemeinschaftlich in Verb. mit *Graphit* benutzt.

Kl. 12o. Nr. 189331 vom 6/2. 1906. [15/10. 1907].

K. A. Lingner, Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Dimenthyldimethylen-*

äther. Der *Dimenthyldimethylenäther* kann dadurch hergestellt werden, daß man *Formaldehyd* auf *Menthol* in Ggw. von Halogenwasserstoffsäure bei Temperaturen unterhalb 0° einwirken läßt, oder dadurch, daß man auf Halogenmethylmenthyläther ein Metalloxyd einwirken läßt. Es hat sich nun gezeigt, daß der Körper auch entsteht, wenn man *Metallmenthylat* mit symm. *Dihalogenmethyläther* behandelt:

$$C_{10}H_{19}\cdot O\cdot Na + Cl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot Cl + Na\cdot O\cdot C_{10}H_{19} = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH_2O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_{19} + 2\,NaCl.$$

An Stelle des *Mentholnatriums* können auch andere Metallverbb. des Menthols, z. B. die Kaliumverb., die Barium-, Calcium- etc. -verb. angewendet werden. *Dimenthyldimethylenäther* krystallisiert aus A. in fettglänzenden, schuppigen Krystallen, aus Ä. in monoklinen Tafeln, F. 47°. In W. unl.; sll. in Ä., Aceton, h. A., äth. und fetten Ölen. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. Formaldehyd *Dimenthylmethylenäther* (Dimentholformal):

$$C_{10}H_{19}O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_{19} = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_{19} + CH_2O.$$

Kl. 12o. Nr. 189332 vom 24/4. 1906. [11/10. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 187788 vom 10/3. 1906; vgl. C. **1907.** II. 1287.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Estern aus ungesättigten Fettsäuren und deren Estern durch elektrolytische Reduktion in Gegenwart von Säuren.* Gemäß dem Hauptpatent kann man die ungesättigten Fettsäuren und deren Ester mit guter Ausbeute elektrolytisch hydrieren, wenn man als Kathode eine Elektrode aus platiniertem Platin verwendet. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Wrkg. nicht nur durch das platinierte Platin, sondern auch durch andere Metalle unter geeigneten Bedingungen hervorgerufen werden kann. So gibt z. B. eine mit *Palladiumschwarz* überzogene *Palladiumelektrode* ebenfalls sehr gute Ausbeuten. Es handelt sich also offenbar um eine katalytische Beschleunigung der Hydrierung, u. diese Wrkg. kann an anderen Kathoden ebenfalls, obwohl in verschiedenem Grade, hervorgerufen werden durch zweckmäßige Präparierung der Oberfläche. Diese wird am besten so vorbereitet, daß man die Elektrode mit einem Schwamm des betreffenden Metalls überzieht. Wie bei dem Verf. des Hauptpatents ist auch hier die Anwendung von geringen Stromdichten zweckmäßig; notwendig ist die Wahl einer geringen Stromdichte bei solchen Metallen, die katalytisch weniger stark wirksam sind. So z. B. gibt eine schwammige Nickelelektrode schon bei 100 Amp. pro Quadratmeter Stromdichte eine beträchtliche Reduktionswrkg., bei Kupfer tritt erst bei etwa 10 Amp. pro Quadratmeter eine solche und dann nur in geringerem Maße ein.

Bei der Hydrierung einer alkoh., mit 20%ig. Salzsäure versetzten Lsg. von *Oleinsäure* entsteht ein Gemenge von *Stearinsäure* und *Stearinsäureäthylester.*

Kl. 12o. Nr. 189333 vom 16/1. 1907. [9/10. 1907].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Eugenolester von o- und m-Aminobenzoesäure.* Das Verf. zur Darst. der *Eugenolester* von *o-* u. *m-Aminobenzoesäure*, besteht darin, daß man die Eugenolester von *o-* und *m-Nitrobenzoesäure* der Reduktion unterwirft. *o-Nitrobenzoyleugenol*, aus Eugenol in wss. Alkalilauge und Bzl. durch o-Nitrobenzoylchlorid, krystallisiert aus Essigester in schwach gelblichen, stark lichtbrechenden Prismen, F. 60—62°. Die alkoh. Lsg. des Esters gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür *o-Aminobenzoyleugenol*, $C_{17}H_{17}O_3N$, gelblichweiße, glänzende Platten (aus Eg., Methylalkohol oder Ä.-Petroläthergemisch), F. 98—99°. In Essigester, Aceton, Ä., Bzl., h. A., Eg. u. Lg. ll. mit blauer Fluorescenz. Beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine *Acetylverb.*, gelblich

weiße, flache Nadeln, F. 102—103°. — *m-Nitrobenzoyleugenol* krystallisiert aus Essigester in gelblichen Prismen, F. 71—72°. — *m-Aminobenzoyleugenol* krystallisiert in gelblichen, glänzenden Prismen, F. 72—73°; sein Chlorhydrat krystallisiert aus A.-Ä. in gelblichweißen Schüppchen, F. 160—162°. Die *Acetylverb.* aus Methylalkohol in derben Platten, F. 102°. o- und m-Aminobenzoyleugenol sollen als reizlose Lokalanästhetica therapeutisch verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 189334 vom 30/9. 1906. [7/10. 1907].

Emil Wörner, Posen, *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern.* Durch Patent 176945 ist ein Verf. zur Darst. von in Pepsin-Salzsäure unl. Verbb. der Gallensäuren mit Eiweißkörpern geschützt, welches darin besteht, daß man saure Eiweißlsgg. mit angesäuerter frischer tierischer Galle fällt. Dieses Verf. erfordert also solche Galle, die durch Säure nicht gefällt wird. Aber die billige und stets zu habende Schweinegalle gibt mit Säuren sofort eine Fällung, ist daher bei dem oben erwähnten Verf. nicht verwendbar; auch die Rindergalle mancher Gegenden (vergl. HOPPE-SEYLER, Handbuch der physiolog. u. patholog. chemischen Analyse, 7. Aufl., 1903, Seite 270 unten) läßt bei Zusatz von SS. sofort Glykocholsäure ausfallen. Außerdem lassen sich zu dem erwähnten Verf. auch nur solche Eiweißkörper verwenden, die in SS. löslich sind; eine Reihe leicht zugänglicher und billiger Eiweißstoffe, wie z. B. das *Casein*, ist dabei ausgeschlossen.

Es wurde nun gefunden, daß man Verbb. von *Gallensäuren* mit *Eiweißkörpern* in einfacher Weise dadurch herstellen kann, daß man alkal. Eiweißlsgg. mit *Galle* versetzt und aus der Mischung durch Zusatz einer S. die therapeutisch wertvolle Gallensäure-Eiweißverb. ausfällt. Die so aus *Casein* oder *Kleber* dargestellten Gallensäureverbb. stellen grünlichgelbe, in W., verd. SS., A., Ä., Bzl., Chloroform unl. Pulver dar. Alkalien lösen sie unter Zerfall.

Kl. 26a. Nr. 187604 vom 1/9. 1905. [30/7. 1907].

G. Hönnicke, Berlin-Schöneberg, *Verfahren und Vorrichtung zur Beseitigung und Verwertung animalischer Abfälle u. dgl. durch trockene Destillation und Überleitung der Destillationsprodukte über glühenden Koks.* Um bei diesem Verf. ein möglichst gleichmäßiges Gasgemisch zu erhalten, werden die zu beseitigenden *tierischen Abfälle* nicht gleich hoch erhitzt, sondern der eigentlichen Dest. wird eine Periode mäßiger Erhitzung vorgeschaltet, während welcher zunächst die Fleischstücke, Organe etc. durch das erhitzte Eigenwasser ausgelaugt werden, so daß aus der anfangs sehr ungleichmäßigen Füllung der Retorte eine gleichmäßige M. entsteht. Die ausgeschmolzenen Fetteile steigen an die Oberfläche des W., um bei der darauffolgenden energischen Dest. von den reichlich entwickelten Wasserdämpfen mitgerissen zu werden und sofort den h. Flächen der glühenden *Kokssäule* kohlenwasserstoffreiche Bestandteile darzubieten, während ohne eine solche mäßige Vorerhitzung und bei sofortiger starker Erhitzung in vorerhitzten Retorten sofort eine stürmische Entw. ziemlich reinen Wasserdampfes stattfinden würde, so daß eine noch so reichlich bemessene glühende Koksäule dessen vollständige Umwandlung in *Wassergas* nicht würde leisten können. Außerdem würde anfangs fast nur Wassergas entstehen, worauf sich erst allmählich der Leucht- und Fettgasanteil erhöhen und nur noch hochwertiges Gas ausgetrieben werden würde, dessen Vermischung mit dem bereits im Gasbehälter vorhandenen Wassergas nur eine unvollkommene sein würde. Außer zur Erhöhung der Beständigkeit des hochwertigen Gases würde in diesem Stadium der Gasbereitung die glühende Kokssäule keinem wertvollen Zweck mehr dienen. Diese Übelstände werden durch die mäßige Vorerhitzung nun vermieden. Eine größere Gleichmäßigkeit der Gas-

mischung wird auch noch dadurch erzielt, daß man gegen Ende des Verf., wo überwiegend reines *Leucht- und Fettgas* erzeugt wird, den Kokszylinder allmählich erkalten läßt. Damit vermindert sich dessen Umsetzungsfähigkeit, während die Gasabsorptionsfähigkeit beginnt und wächst. Infolgedessen sättigt sich der Koks mit dem noch einströmenden Leucht- und Fettgas. Diese so aufgespeicherte Gasmenge wird dann bei Beginn der Erhitzung der nächsten Abfalladung, wo also der Überschuß an Wasserdampf entsteht, wieder frei, und es wird auf diese Weise auch in diesem Stadium des Prozesses ein möglichst gleichmäßiges Gasgemisch erzielt. Die Apparatur bietet nichts sonderlich Charakteristisches.

Kl. 26a. Nr. 188013 vom 11/1. 1906. [19/9. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 187604 vom 1/9. 1905; vgl. vorstehend.)

G. Hönnicke, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Beseitigung und Verwertung animalischer Abgangsstoffe u. dgl. durch trockene Destillation nach Pat. 187604.* Bei dem Verf. des Hauptpat. verringert sich naturgemäß die glühende Koksfüllung und bedarf daher der regelmäßigen Ergänzung durch Nachfüllung. Diese Ergänzung der Koksfüllung soll nun nicht wie üblich durch Koks, sondern durch frische, d. h. gasreiche *Kohle* erfolgen. Sinngemäß wird auch bei der erstmaligen Füllung nur etwa $^3/_4$ Koks und darüber $^1/_4$ Kohle eingebracht, worauf das spätere Nachfüllen nur mit Kohle geschieht. Gleich bei Beginn der eigentlichen Dest., wobei die Wasserdämpfe in größter Menge auftreten, findet nun die Entgasung der im Kokszylinder aufgebrachten Kohleschicht statt, so daß die Erzielung eines möglichst gleichmäßigen Gasgemisches gesicherter erscheint.

Kl. 26a. Nr. 190201 vom 14/5. 1905. [26/10. 1907].

Herbert Samuel Elworthy, St. Albans (Grafschaft Herts, Engl.), und **Ernest Henry Williamson**, London, *Verfahren zur Erzeugung eines an Methan reichen Gases durch Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd oder beiden über metallisches Nickel.* Analog dem Verf. zur Überführung von Wassergas in ein für Leucht- und Heizzwecke geeignetes Gas durch Überleiten über fein verteiltes Nickel wird nun auch gewöhnliches Kohlendestillationsgas in dieser Weise behandelt. Es verwandelt sich dabei sein Gehalt an CO und CO_2 gemäß den Gleichungen:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O \quad \text{und:} \quad CO_2 + 4H_2O = CH_4 + 2H_2O$$

auf Kosten des vorhandenen Wasserstoffs in *Methan.* Vorteilhaft wird das *Kohlengas* vor dem Überleiten über Nickel noch mit *Wassergas, Dowsongas, Generatorgas* oder dergl. gemischt, da im Kohlengase überschüssiger *Wasserstoff* vorhanden ist, welcher nun zur Umwandlung der im Zumischgas vorhandenen Kohlensäure, bezw. Kohlenoxyd, bezw. beider nutzbar gemacht wird. Da bei der Kohlengasbereitung der Methangehalt gegen Ende der Dest. stark ab- und der Wasserstoffgehalt stark zunimmt, so arbeitet man zweckmäßig so, daß erst das später gewonnene Destillat (Gas) mit oder ohne Hinzufügung von Wassergas, Dowsongas, Generatorgas und dergl. über das Nickel zwecks Anreicherung mit Methan geleitet wird.

Bibliographie.

Arrhenius, S., Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte. (1883.) Übersetzt von **A. Hamburger** und **O. Sackur.** Leipzig 1907. 8. mit 6 Figuren. kart. Mark 2,50.

Balland, A., Les Aliments. Analyse; expertise; valeur alimentaire. 2 volumes. Paris 1907. 8. 440 et 512 pg.

Blas, C., Traité de Chimie analytique. Tome II: Analyse qualitative par la voie humide, contenant les principes de l'analyse électrolytique. 4. édition. Louvain 1907. 8. 286 pg. av figures. Mark 8,50.

Tome I: Analyse par la voie sèche. 3. édition. 1905. 218 pg. av. fig. Mark 6.

Carapelle, E., Analisi delle Orine, dei Calculi e delle Feci. 2. edizione, ampliata. Palermo 1907. 12. 432 pg. c. 12 tavole e figure. Mark 5,50.

Garçon, J., Traité-répertoire général des Applications de la Chimie. 2 volumes (I: Métalloïdes et composés métalliques; II. Composés du carbone et métaux). Paris 1907. gr. in-8. 750 et 834 pg. Mark 28.

Giudici, O., Ricettario per le Industrie tessili ed affini. Milano 1907. 12. 278 pg. Mark 3.

Herzberg, W., Papierprüfung. Anleitung zum Untersuchen von Papier. 3., vermehrte Auflage. Berlin 1907. gr. 8. XII u. 212 SS. mit 17 Tafeln (3 koloriert) und 86 Figuren. Leinenband. Mark 10.

Holleman, H. F., Lehrbuch der Unorganischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 5., verbesserte Auflage. Leipzig. 1907. gr. 8. XII und 451 SS. mit 2 Tafeln u. Figuren. Leinenband. Mark 10.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **W. Kerp** und **J. Troeger**. Für 1901. Heft 2. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 241—480. Mark 12.

Joly, A., et **Lespieau, R.**, Chimie générale. Métalloïdes. 6. édition. Paris 1907. 12. 516 pg. av. figures. Mark 4,50.

König, J., und **Juckenack, A.**, Die Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen. Statistische Erhebungen, im Auftrage der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker bearbeitet. Berlin 1907. gr. 8. XV und 308 SS. Mark 6.

Koranyi, A. v., u. **Richter, P. F.**, Physikalische Chemie und Medizin; ein Handbuch. Herausgegeben unter Mitwirkung von H. Boruttau, F. Bottazzi, M. Roloff u. a. (2 Bände.) Band I. Leipzig 1907. gr. 8. mit 30 Figuren. Mark 16.

Laar, J. J. van, Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie auf thermodynamischer Grundlage. Leipzig 1907. gr. 8. mit 39 Figuren. Mark 6.

Lunge, G., u. **Berl, E.**, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. 4. umgearbeitete Auflage des Taschenbuches für die Soda-, Pottasche- und Ammoniakfabrikation. Berlin 1907. 12. XIX und 299 SS. mit 15 Figuren. Lederband. Mark 7.

Lüpke, R., Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis. 5., neu bearbeitete Auflage von **E. Bose**. Berlin 1907. 8. XII u. 271 SS. mit 80 Figuren. Leinenband. Mark 6.

Naumann, C. F., Elemente der Mineralogie. 15., neubearbeitete und ergänzte Auflage von **F. Zirkel**. Leipzig 1907. gr. 8. XI u. 821 SS. mit 1113 Figuren. Mark 14.

Neufeld, C. A., Der Nahrungmittelchemiker als Sachverständiger. Anleitung zur Begutachtung der Nahrungs- u. Genußmittel u. Gebrauchsgegenstände. Mit praktischen Beispielen. Berlin 1907. gr. 8. XIX und 477 SS. Mark 10.

Schluß der Redaktion: den 30. Dezember 1907.